Rapport No.
IGM-87-RT-403-512-G
CNRC 27575

Mise au point d'une technique ultrasonore pour la caractérisation des polymères en fonction de la température et de la pression

par

Françoise MASSINES

Institut de génie des matériaux
Conseil national de recherches Canada
75, boul. De Mortagne
Boucherville, Québec J4B 6Y4 Canada

Février 1987

Tout le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé à l'Institut de génie des matériaux, division du Conseil national de recherches Canada. Il a été financé par cet organisme et n'a pu être effectué que grâce au soutien technique et scientifique de l'IGM. Déontologiquement, il appartient donc au Conseil national de recherches Canada.

PLAN

Page

INTRODUCTION 1

I PRELIMINAIRE: TRANSITIONS DANS LES POLYMERES AMORPHES 6

I-1 ASPECT THERMODYNAMIQUE DE TRANSITIONS DES POLYMERES 8

I-1-a Transition vitreuse..... 9
I-1-b Transition liquide-liquide..... 13

I-2 THEORIES PHENOMENOLOGIQUES 14

I-2-a Barrière de potentiel..... 15
I-2-b Volume libre..... 16
I-2-c Paramètres d'ordre..... 18

I-3 ASPECT MECANIQUE: EFFETS DE RELAXATION-RETARD 20

I-3-a Description..... 20
I-3-b Equations constitutives..... 21
α Elasticité: loi de Hooke..... 21
β Viscosité: loi de Newton..... 23
γ Viscoélasticité..... 25
o Mesures statiques et mesures dynamiques..... 25
o Mise en équation: principe de Boltzmann..... 30
I-3-c Modèles analogiques..... 31
α Cellule de Maxwell..... 32
β Cellule de Kelvin-Voigt..... 34
γ Modèles généralisés..... 35

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I 37

II TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE: METHODE ULTRASONORE 39

II-1 PRINCIPE DE LA MESURE 40

II-2 APPLICATION DES TECHNIQUES ULTRASONORES A L'ETUDE DES POLYMERES: REVUE BIBLIOGRAPHIQUE 42

II-2-a Techniques..... 42
II-2-b Résultats..... 45

II-3 PROPAGATION DU SON DANS UN POLYMERE 46

II-3-a Equation du mouvement..... 47
II-3-b Solutions de l'équation du mouvement..... 48
α Onde longitudinale..... 49
β Onde transversale..... 51
II-3-c Etude des expressions du module élastique en fonction de l'atténuation par longueur d'onde..... 52

II-4 MONTAGE EXPERIMENTAL 53

II-4-a Cahier des charges..... 54
II-4-b Cellule de mesure..... 55
α Matériaux de construction..... 57
β Conception et dessin final..... 58
γ Porte-échantillon..... 61
δ Mesure de l'épaisseur de l'échantillon..... 63
ε Transducteur..... 65
II-4-c Contrôle de l'histoire thermodynamique..... 67
α Température..... 67
β Pression..... 68

II-4-d Circuit radio-fréquence..... 70
α Emission..... 70
β Amplification..... 72
γ Détection homodyne..... 72
II-4-e Automatisation de l'expérience..... 75
α Contrôle..... 75
β Acquisition et interprétation des données..... 77
o Température, pression, volume spécifique..... 77
o Vitesse et atténuation de l'onde..... 77
II-4-f Caractéristiques de l'expérience..... 80

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II 83

III ETUDE D'UN ECHANTILLON AMORPHE MODELE: LE POLYSTYRENE 86

III-1 CARACTERISATION DE L'ECHANTILLON PAR DES TECHNIQUES CLASSIQUES 87

lII-1-a Description du matériau..... 87
III-1-b Chromatographie par perméation de gel..... 88
III-1-c Analyse thermique différentielle..... 89
III-1-d Relaxations mécaniques..... 91
α DMTA de Polymer Laboratories..... 91
β Pendule de torsion de Rheometrics..... 95

III-2 RESULTATS OBTENUS AVEC NOTRE TECHNIQUE ULTRASONORE 98

III-2-a Exemple type d'analyse: mode longitudinal..... 100
α Mesure statique: volume spécifique..... 100
β Mesure dynamique: atténuation et vitesse..... 105

III-2-b Mode de cisaillement..... 111
III-2-c Résultats en termes de modules..... 116
α Module longitudinal..... 117
β Module de cisaillement..... 121
γ Discussion..... 124
III-2-d Effet de la fréquence..... 128
III-2-e Effet de la pression..... 134
III-2-f Effet du temps..... 140
III-2-g Effet de la masse moléculaire..... 144

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III 149

CONCLUSION 150

INTRODUCTION

Dire que de tous les matériaux industriels, les "plastiques" sont ceux qui se retrouvent le plus souvent, à tous les niveaux d'utilisation, découle de la simple observation. Ajouter qu'il se consomme aujourd'hui davantage de "plastiques" que de matériaux ferreux, ne fait qu'appuyer cette idée. Cependant, hier encore, les plastiques étaient vus comme des succédanés, destinés à remplacer une matière plus "noble": le celluoïd (J.W. et I. Hyatt, 1869) contre l'ivoire des boules de billard, la galatithe (ou pierre-de-lait, 1879) contre l'écaille des boutons ou la corne des peignes, la bakelite (L.H. Baekeland, 1906) contre le bois ou la porcelaine. Aujourd'hui, les plastiques sont dans les moeurs et s'ils sont encore souvent appelés à des rôles de remplacement, c'est en raison de leurs qualités propres: le conduit de plastique n'est pas moins noble que l'artère sclérosée, le mobilier de plastique moulé se distingue du produit de l'ébénisterie. Demain, on peut prévoir qu'en raison de leurs propriétés toutes particulières, les plastiques donneront lieu à des réalisations jadis impossibles avec les matériaux usuels.

Avant que d'essayer de comprendre les raisons d'un tel succès, il convient de définir ce que sont les "plastiques". Au sens propre, une substance est dite plastique lorsque l'action d'une force crée une déformation permanente. De fait, tous les matériaux peuvent être déformés de façon plastique, mais en règle générale ceci fait appel à de grandes forces ou des températures élevées et l'étendue du domaine plastique est limitée ce qui constitue une limite pour l'utilisation de ces matériaux. Par contre, il existe certaines matières qui, soumises à des forces ou des températures facilement accessibles, peuvent être déformées presque à volonté. Parmi ces substances, il en est qui sont d'origine naturelle comme l'argile, le bitume, l'ambre, l'écaille, la corne, etc..., mais il en est d'autres, beaucoup plus nombreuses, qui résultent de l'invention humaine et sont des produits de synthèse. Aujourd'hui,

le terme "plastiques" fait essentiellement référence à l'origine synthétique des matériaux, l'usage faisant abstraction des plastiques naturels - "c'est de l'ambre, pas du plastique!".

Par la suite, l'usage du terme "plastiques" s'est étendu pour désigner ainsi deux classes de matériaux synthétiques: les thermoplastiques qui, tel le polystyrène ou le polyéthylène, sont de loin les plus utilisés et présentent les "caractéristiques" de la plasticité, et par extension, les thermodurcissables, telles les résines époxies, qui eux ne sont pas à proprement parler plastiques. En fait, ces deux types de matériaux sont issus de la polymérisation de molécules organiques de base (le mère) qui, liées par des forces covalentes, s'assemblent en grand nombre pour former des chaînes plus ou moins longues et régulières (la macromolécule, ou molécule polymère). L'interaction entre chaînes dépend de la nature des molécules et peut être du type Van-der-Waals, dipolaire, hydrogène ou même covalente. On devine que les chaînes longues, inertes chimiquement et faiblement liées pourront glisser les unes par rapport aux autres. On obtient ainsi les matériaux plastiques que sont les thermoplastiques et qui conservent leur identité chimique et structurale sous l'effet d'une force ou d'une élévation de la température. Au contraire, si les chaînes sont courtes et les liaisons non saturées, l'adjonction d'un agent chimique approprié favorisera la formation de liaisons fortes et la constitution d'un réseau rigide. On désigne ainsi les thermodurcissables qui, une fois la polymérisation complétée, ne peuvent être déformés.

Ainsi apparaît l'importance de la structure moléculaire pour la définition des propriétés du matériau. Cette idée qui semble aujourd'hui si naturelle est toutefois assez récente. Elle est issue des travaux de Kekulé (1866), Le Bel (1874) et Van't Hoff (1874) qui introduisirent la notion du carbone tétraédrique et de son aptitude à former des chaînes. C'est plus récemment encore que Fisher (1893), Staudinger (1920), Freudenberg (1921) et Polanyi (1921) découvrirent l'existence des macromolécules, en étudièrent les structures et propriétés et les possibilités de synthèse. C'est dans la suite de leurs tra-

vaux que furent inventés les hauts polymères que sont le nylon (Carothers 1937), le polyéthylène (Ziegler 1950) et le polystyrène ainsi que le polypropylène (Natta 1955). Citons comme autre exemple d'un succès de la théorie macromoléculaire la découverte de la structure en double hélice pour la molécule ADN par Watson et Crick en 1952.

Si l'aspect de la chimie des hauts polymères est assez bien connue, il n'en va pas de même pour la physique qui permet de décrire leur comportement. Pour illustrer le problème, il suffit de suivre le processus de solidification. Aux températures suffisamment élevées la configuration spatiale pour les chaînes est aléatoire, comme c'est le cas pour un liquide visqueux. A mesure que la température diminue l'excitation thermique décroît ainsi que le volume spécifique. Cette diminution du volume accessible pour les molécules se traduit par une augmentation de la viscosité, autrement dit par une augmentation des temps caractéristiques de retour à l'équilibre des molécules. Au voisinage d'une température critique, appelée température de transition vitreuse (Tg), les temps de relaxations deviennent aussi longs que le temps de la mesure. La transition vitreuse se manifeste comme un phénomène cinétique de blocage pour ces relaxations. La configuration moléculaire se fige alors que le liquide surfondu passe de façon continue à l'état de solide désordonné ou amorphe. Ainsi dans la mesure où ce solide vitreux peut être assimilé au liquide figé, l'ordre du verre reflète celui du liquide et réciproquement, la rhéologie du liquide préfigure la plasticité du solide. La problématique posée par le désordre, tant au point de vue fondamental qu'expérimental, est telle que l'étude des systèmes désordonnés n'en est encore qu'à ses débuts et se cantonne toujours dans les limites de la phénoménologie. Devant l'intérêt du problème, le défi se doit d'être relevé.

Heureusement, de la même façon que l'on a pas attendu les métallurgistes pour fabriquer l'acier, d'immenses progrès ont été réalisés dans le domaine de la mise en forme des plastiques. Aujourd'hui, la mise en forme est passée de l'état d'un art à celui d'une science qui fait appel à toutes les ressources et connaissances de la technologie

moderne. L'introduction de techniques poussées a permis d'étendre le champ d'application des polymères et de trouver de nouvelles applications. Cependant, passé un certain stade, la simple technologie ne suffit plus pour assurer le progrès. Là-dessus, les grands industriels s'accordent à dire que pour améliorer des performances ou contrôler un processus, l'empirisme sans idée directrice bien fondée est moins efficace qu'une étude fondamentale du phénomène physique.

On comprend alors l'importance que recèlent les méthodes pour une caractérisation adéquate du matériau, autant au niveau de la fabrication de matière première qu'à celui de la production ou de la mise en forme. Pour cela, il existe un bon nombre de méthodes que l'on peut ranger selon deux grandes catégories. Les méthodes de la première catégorie, qui visent à vérifier la fiabilité, reproduisent le plus fidèlement possible les conditions d'utilisation du matériau de façon à prédire la stabilité des propriétés à long terme. Il en est ainsi des essais sur le fluage, la dépendance en temps de la complaisance, le temps à la rupture, la résistance à l'abrasion, à l'usure, à la friction et à la fatigue, la résistivité électrique, la résistance au claquage. Les méthodes de la deuxième catégorie sont utilisées pour caractériser la matière première et visent à décrire l'influence de la température, ou de la pression, sur l'état de la structure interne du matériau. Peuvent s'inscrire dans cette catégorie les mesures de chaleur spécifique, de conduction thermique, de dilatométrie, de dégradation, d'élasticité en statique et en dynamique, de constantes diélectriques, de spectroscopies infra-rouge, Raman et R.M.N.

En fait chacune de ces méthodes présente un caractère de spécificité et nulle n'est universelle. De plus elles sont souvent assez difficiles de mise en oeuvre. C'est pourquoi d'autres méthodes moins élaborées (indice de fluidité, écoulement capillaire, point de ramollissement) ont été inventées. Elles sont plus faciles à utiliser mais elles produisent des résultats complexes et difficiles à analyser.

A la vue de ceci, il nous est apparu qu'il pourrait être opportun d'établir une méthode et une technique qui permettent de caractériser les propriétés thermomécaniques des polymères dans des conditions de température et pression voisines de celles rencontrées dans les processus de mise en forme. Une telle méthode serait d'autant plus intéressante qu'elle serait facile à mettre en oeuvre, mais fournirait aussi des résultats qui soient assis sur des bases de la physique.

Dans cette optique, les techniques ultrasonores se présentaient comme bien adaptées au problème. En effet ces méthodes se sont avérées très riches pour l'étude des relaxations dans les gaz, de la viscosité des liquides et de l'élasticité des solides. On peut donc penser qu'elles fourniront des renseignements utiles sur la viscoélasticité des polymères. De plus, les techniques ultrasonores sont non-destructives, ne perturbent pas le matériau, ne font appel à aucune pièce mobile et peuvent être parfaitement automatisées.

Dans une première partie de notre étude nous passons rapidement en revue les bases pour une description de la viscoélasticité des polymères. Dans la seconde partie, qui constitue l'objet principal de notre travail, nous décrivons les étapes ayant mené à la construction de notre expérience. Enfin la troisième partie est consacrée à la description des résultats que nous avons obtenus avec notre technique et que nous comparons avec ceux obtenus par des méthodes plus classiques.

CHAPITRE I: PRELIMINAIRES

TRANSITION DANS LES POLYMERES AMORPHES

La structure des matériaux cristallins, caractérisés par un ordre à grande distance, peut être définie à partir de différentes techniques: diffraction de RX, diffusion de la lumière, microscopie, spectroscopie infrarouge et Raman...L'évolution structurale en fonction de la température se manifeste par des "transitions" de phase dont l'étude est difficile. Néanmoins, les possibilités d'approcher la description de tels phénomènes existent.

Pour les matériaux désordonnés, (pas d'ordre à grande distance), il existe très peu de techniques susceptibles de caractériser leur structure. L'évolution structurale en fonction de la température est à l'origine de "transitions" et de "relaxations". Contrairement au cas précédent, les difficultés rencontrées pour une approche théorique de ces phénomènes n'ont pas été surmontées ce qui explique le succès des résultats expérimentaux obtenus à partir de différentes techniques: dilatométrie, analyse enthalpique différentielle, relaxation diélectrique et mécanique, RMN...

Ce chapitre sera une courte synthèse des études sur les transitions et relaxations dans les polymères amorphes. Nous nous limiterons à ce qui nous semble essentiel à l'interprétation des résultats que nous présenterons par la suite. Le lecteur intéressé par une étude plus exhaustive pourra avantageusement consulter les références (1,2) qui constituent de très bonnes introductions au comportement des polymères.

Nous décrirons l'évolution thermique des polymères et en particulier le passage de l'état vitreux à un état caoutchoutique: passage appelé transition vitreuse. Nous discuterons aussi de l'existence d'un autre phénomène, qui apparaît à plus haute température que la transition vitreuse et qui est appelé transition liquide-liquide. Ensuite, nous introduirons des concepts utilisés pour décrire ces changements d'états (barrières de potentiel, volume libre, paramètres d'ordre). Enfin, nous traiterons des propriétés mécaniques des polymères (élasticité, viscosité et viscoélasticité). A travers la notion de viscoélasticité, nous montrerons l'importance de l'échelle de temps de l'expérience.

I-1 ASPECT THERMODYNAMIQUE DE TRANSITIONS DES POLYMERES

Une transition de phase se produit lorsqu'un système macroscopique passe d'un état stable à un autre. En général, il existe une température où les deux phases sont probables: c'est la température critique ou température de la transition. Ce phénomène se manifeste par des anomalies des paramètres thermodynamiques (volume spécifique, enthalpie...).

Différents modèles décrivent ces transitions; la façon dont elles se manifestent permet de leur attribuer un ordre (3). De façon qualitative, disons qu'une transition est dite du premier ordre si elle induit un saut dans la variation thermique des dérivées premières de l'énergie, alors qu'une transition du deuxième ordre est associée à un saut des dérivées secondes etc.. A ces définitions correspondent des relations quantitatives entre les différentes dérivées de l'énergie.

Dans les matériaux macromoléculaires, l'agitation thermique des molécules est très importante car les forces de cohésion du réseau sont faibles. Aussi des mouvements tels que la rotation de groupements latéraux se font facilement en assez grand nombre pour induire des fluctuations des paramètres thermodynamiques semblables à celles associées aux transitions de phase. Dans ce cas, dans une phase les groupements latéraux n'ont qu'une seule conformation possible et dans l'autre, plusieurs.

Ainsi, de façon générale, dans les polymères les variations du volume spécifique ou de l'enthalpie sont dues à la libération de mouvements de segments de chaînes plus ou moins longs. La température à laquelle chacun de ces phénomènes commence dépend de toute l'histoire de l'échantillon et des conditions de mesure. En effet la structure du réseau n'est pas définie par les seules conditions thermodynamiques ce qui fait dire à certains auteurs (4) que l'on devrait parler en termes de processus de rotation plutôt que de transitions.

Dans un amorphe, le passage de l'état vitreux à l'état mou est appelé transition vitreuse. Or, comme nous allons le voir, ce phénomène correspond au passage d'une phase hors d'équilibre (verre) à une phase à l'équilibre thermodynamique. Il est donc difficile de parler en termes de transition. Néanmoins ce terme est trop ancré pour être remis en question. De même, le concept de zone de transition vitreuse qui fait intervenir la notion de cinétique du phénomène est plus approprié que celui de température de transition vitreuse. C'est donc en sachant que nous commettons des abus de language que nous parlerons de la "température" de cette "transition"...

I-1-a Transition vitreuse

La variation thermique du volume spécifique illustre bien ce qu'il est convenu d'appeler transition vitreuse. Regardons les résultats obtenus par Kovacs (5) lors de mesures isobares sur un polystyrène atactique (Fig. I-1). Les différentes courbes correspondent à différents traitements thermiques. A haute température, toutes les courbes se rejoignent: l'état du matériau est entièrement défini par la température, T, et la pression, P; l'échantillon est à l'équilibre thermodynamique. Par contre, à plus basse température, le volume spécifique du polymère dépend de l'histoire thermique qu'il a subie, et en particulier, du temps de séjour de l'échantillon à une température donnée (courbes b,c,d). Donc au-dessous d'une certaine température, le matériau est hors d'équilibre: T et P ne suffisent plus à caractériser sa structure.

Ce passage d'une zone où le système est à l'équilibre thermodynamique à une zone où les structures sont hors d'équilibre définit la transition vitreuse. C'est le moment où la vitesse de réarrangement moléculaire devient du même ordre de grandeur que la vitesse de refroidissement (6,7). L'agitation thermique est trop faible: le matériau n'a plus le temps d'atteindre l'équilibre thermodynamique avant que la température ne change. C'est ce qui se passe lors d'un refroidissement uniforme (courbe en trait plein (a) Fig. I-1). Plus la température

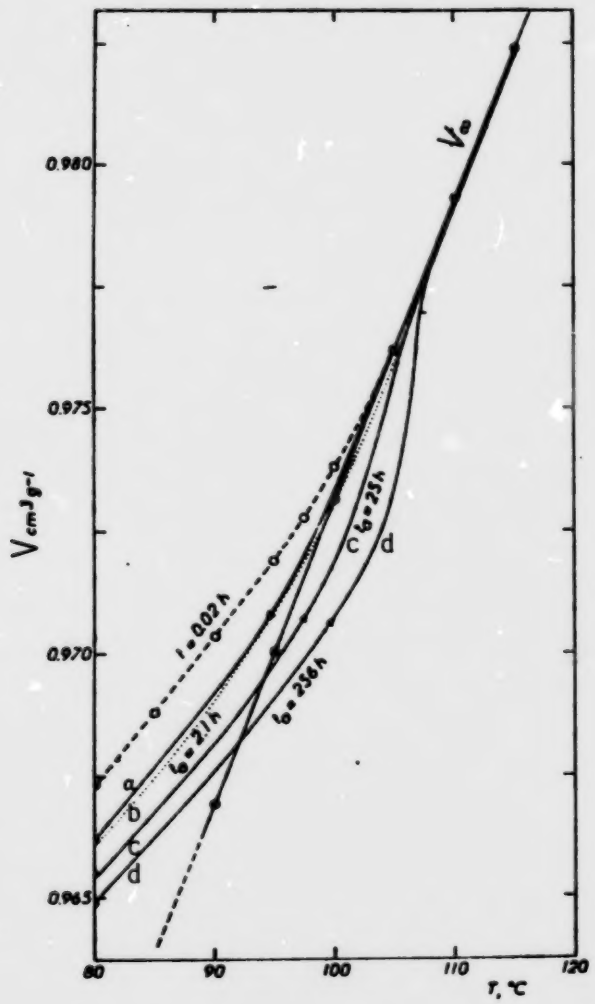


Fig. I-1: Variation isobare du volume spécifique (V) d'un polystyrène atactique au cours de réchauffes uniformes (courbe b, c, d) (q = dT/dt = 0,017 °C/s) après trempe (de T_0 = 105°C à T_1 = 80°C) et stabilisation isotherme à 80°C pendant les temps, ta, indiqués. Les cercles indiquent les valeurs discrètes de V après des trempes répétées de T_0 à T_1 et un temps de stabilisation à T_1 de 0,02h. Une isobare de refroidissement (courbe a) (q = 0,0025°C/s) est aussi représentée. Enfin la droite avec les points noirs est la courbe d'équilibre, c'est-à-dire celle que l'on obtiendrait avec une vitesse de refroidissement infiniment lente. (8)

diminue, plus l'état structural réel s'éloigne de l'état d'équilibre. Ce dernier état est défini par le comportement haute température et représenté par la droite avec les points.

En dehors de la zone de transition vitreuse, le volume spécifique varie linéairement avec la température ce qui permet de définir les coefficients de dilatation thermique [$\alpha = \partial \ln(V)/\partial T$] du liquide ($\alpha_L$) et du verre ($\alpha_G$). Dans le cas d'un refroidissement, l'intersection des droites associées à chacun de ces coefficients détermine la température T_g de la transition; le passage de α_L à α_G se fait de façon monotone, comme dans le cas des transitions du deuxième ordre. Par contre, lors d'une réchauffe uniforme (Fig.I-1 et I-2 courbes b,c,d), la transition vitreuse ressemble à une transition du premier ordre: le coefficient de dilatation thermique passe par un maximum supérieur à α_L lors de la transition. L'ambiguité de l'ordre de cette transition a son origine dans la recouvrance du verre et confirme que ladite "transition vitreuse" ne peut pas être décrite par les modèles classiques.

Une analyse très précise du retour à l'équilibre des polymères amorphes a été faite par Kovacs (5,8,9). Il a étudié l'influence du temps et du traitement thermique, sur l'excès relatif du volume spécifique δ_v. Ce paramètre est défini par:

$$\delta_v = (V - V_\infty)/V_\infty$$

où V est le volume mesuré et V_∞ le volume à l'équilibre. Pour trouver ce dernier, il faudrait maintenir les conditions thermodynamiques constantes pendant un temps infini, ou faire varier la température infiniment lentement. V_∞ ne dépend que de P et T (Fig.I-1 courbe avec les points noirs). δ_v représente donc l'écart par rapport à l'équilibre. Il est nul lorsque le système est à l'équilibre, par exemple, lorsque le polymère est fondu; sinon il peut être positif ou négatif.

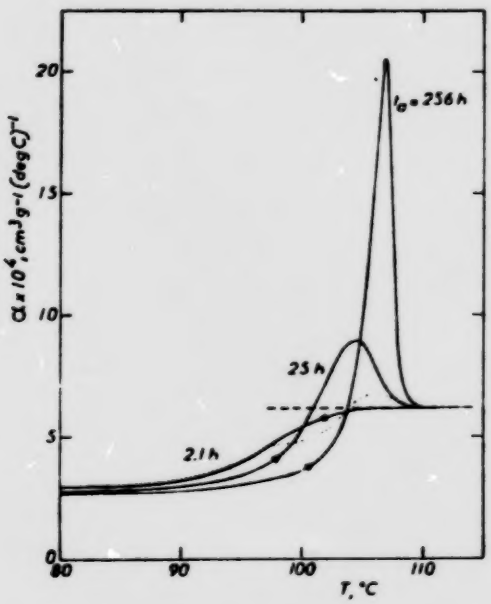


Fig. I-2: Isobare du coefficient de dilatation thermique ($\alpha = \partial V / \partial T$) d'un polystyrène atactique, en fonction de la température, lors de refroidissement et de réchauffes uniformes définis dans la légende de la figure I-1 (8).

L'étude approfondie de δ_v a montré que la recouvrance des polymères, comme celle de tous les systèmes vitreux, est non linéaire avec l'écart à l'équilibre et assymétrique par rapport au signe de l'écart. De plus, après plusieurs sauts consécutifs de température des effets de mémoires apparaissent. C'est pourquoi, les résultats diffèrent selon que l'échantillon est refroidi ou réchauffé.

En résumé, disons qu'à cause des caractéristiques de la recouvrance des verres, la transition vitreuse, bien que souvent semblable à une transition du deuxième ordre, n'en vérifie pas tous les critères. Limite entre l'équilibre et le non-équilibre, elle dépend de l'échelle de temps de l'expérience et de l'histoire thermodynamique subie par l'échantillon.

Nous avons choisi d'illustrer cette transition par le biais des mesures de volume spécifique, mais l'enthalpie du verre montre une évolution similaire à celle du volume (10,11). De même, le comportement d'autres paramètres physiques qui dépendent de la structure de l'échantillon permet de définir la zone de transition vitreuse. Les modules mécaniques sont de bons exemples (12) dont nous parlerons plus tard.

I-1-b Transition liquide-liquide

Différentes techniques ont permis de mettre en évidence des "accidents" thermodynamiques à une température de 1,2 T_g (températures exprimées en Kelvin). Il a été proposé que ces anomalies puissent être reliées à une transition du type liquide-liquide. Cependant, les conditions d'observation de cette transition n'étant pas complètement maîtrisées, son existence reste encore aujourd'hui un sujet de controverse (13-18).

Plusieurs manifestations de cette transition ont été observées dans le polystyrène. Fox et Flory (19) ont ainsi observé une augmentation de la pente des courbes V(T) vers 160°C. Dans le même matériau, Hocker et ses collaborateurs (20) ont plus précisément mesuré une discontinuité dans la variation $d\alpha/dT$ au voisinage de 170°C.

Cependant, d'autres études volumétriques (21) n'ont pas permis de mettre en évidence cette transition. Par ailleurs, une analyse statistique faite par Boyer (22), de résultats (PVT) obtenus par Quach et Simha, a également montré un changement de pente de α au-dessus de la transition vitreuse.

En analyse thermique différentielle (ATD) (23,24), puis en analyse enthalpique différentielle (DSC) (24,25), une transition au voisinage de 1,2 Tg a aussi été observée. Les études de diffraction de rayons X de Krimm et ses collaborateurs (26,27) et de Hatakeyama (28) confirment aussi l'existence d'une transition dans le polystyrène à 160°C (c'est-à-dire à 1,2 Tg).

Comme la transition vitreuse, ce phénomène apparaît aussi lors de la mesure de caractéristiques qui dépendent de la structure du matériau mais qui ne sont pas des paramètres thermodynamiques. Par exemple, des manifestations significatives de la transition liquide-liquide ont été obtenues par Bernes (29) lors de l'étude de la relaxation diélectrique du polystyrène par analyse de courants thermostimulés.

I-2 THEORIES PHENOMENOLOGIQUES

Nous avons vu que ces transitions dépendent de paramètres tels que l'échelle de temps de l'expérience, l'histoire thermique de l'échantillon et qu'il faut définir l'écart entre l'état structural du matériau et l'état d'équilibre thermodynamique associé.

Les polymères sont constitués de longues chaînes de monomères qui interagissent entre elles et on peut voir les transitions comme le moment où de nouveaux mouvements sont autorisés. Les modèles décrivant ce phénomène se séparent en trois grandes familles. Les premiers supposent le mouvement possible si le système possède assez d'énergie pour franchir une barrière de potentiel; pour les deuxièmes, il faut que le

segment de chaîne ait un volume accessible suffisant pour pouvoir bouger; quant aux derniers, ils utilisent des paramètres d'ordre pour définir l'état du système.

I-2-a Barrière de potentiel

Ces modèles supposent que pour passer d'un état à un autre, le segment de chaîne doit franchir une barrière de potentiel. La probabilité de changement d'état est déterminée par la hauteur de cette barrière et la fréquence de saut d'un état à l'autre (A) s'exprime par:

$$A = A_o \exp(-\Delta G/kT) \qquad (I-2)$$

où k est la constante de Boltzmann; ΔG désigne la variation de l'enthalpie libre. ΔG est définie à partir de l'entropie ΔS et de l'enthalpie d'activation ΔH par:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad (I-3)$$

d'où

$$A = A_o \exp(\Delta S/k) \exp(-\Delta H/kT) \qquad (I-4)$$

Cette expression est du type Arrhénius. Si l'enthalpie d'activation (ΔH) ne dépend pas de la température, et si la fréquence A_i est associée à la température T_i, nous pouvons écrire que:

$$\ln\left(\frac{A_2}{A_1}\right) = \frac{\Delta H}{k}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \qquad (I-5)$$

Cette expression met en évidence le fait que plus l'enthalpie d'activation est faible, plus la fréquence des sauts varie rapidement avec la température.

Notons que les valeurs des volumes d'activation sont toujours suffisamment faibles pour qu'en pratique, nous puissions confondre enthalpie et énergie d'activation.

I-2-b Volume libre

Le volume spécifique (V) d'un polymère (Fig. I-3) est supérieur à celui (V_o) que devraient occuper les macromolécules même en tenant compte de l'anharmonicité des vibrations. D'où l'idée d'introduire le concept de volume libre (V_f) (9,30):

$$V_f = V - V_o \qquad (I-6)$$

Ce concept est assez mal défini. Il représente l'espace libre entre les chaînes dans lequel les mouvements moléculaires s'effectuent sans nécessité de dépense d'énergie. Plus le volume libre est grand, plus le mouvement est aisé et probable. Aussi la probabilité de saut d'un état à un autre (A) est de la forme:

$$A = A_o \exp(-V/V_f) \qquad (I-7)$$

Beaucoup d'auteurs supposent qu'il existe une température T_∞ (Fig. I-3) au-dessous de laquelle aucun mouvement n'est possible: le volume libre (V_f) est nul. Cohen et Turnbull (31) ont été les premiers à proposer cette idée. Elle conduit à exprimer la fraction de volume libre ($f=V_f/V$) sous la forme:

$$f = \alpha_f (T - T_\infty) \qquad (I-8)$$

où α_f est le coefficient de dilatation thermique de la fraction de volume libre. α_f est en général identifié avec la différence entre les coefficients de dilatation du liquide (α_L) et du verre (α_G).

$$\alpha_f = \alpha_L - \alpha_G = \Delta\alpha \qquad (I-9)$$

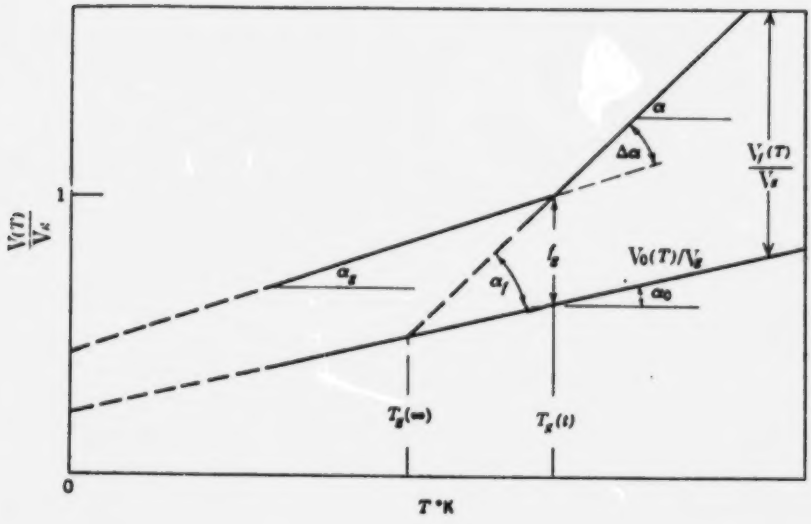


Fig. I-3: Schéma de la variation thermique
- du volume spécifique total relatif au volume spécifique à Tg: V(t)/Vg
- du volume occupé V_0 relatif au volume spécifique à Tg $V_0(T)/Vg$

La probabilité de transition est alors donnée par:

$$A = A_0 \exp(-1/\alpha_f\ (T-T\infty)) \qquad (I-10)$$

I-2-c Paramètres d'ordre

Lorsqu'un système est au point critique associé à une transition, les paramètres extérieurs (T,P,temps) ne suffisent pas pour définir son état. Il faut donc introduire des paramètres supplémentaires directement reliés au système et à son état structural (densité, aimantation, concentration, moment dipolaire...). Ces paramètres qui s'annulent lorsque le système est à l'équilibre sont appelés paramètres d'ordre.

Les modèles proposés sont basés sur la thermodynamique des processus irréversibles. Nous n'indiquerons que les grandes lignes de ces théories et les conclusions importantes.

Dans le cas de la transition vitreuse, les théories à un seul paramètre d'ordre (7-8) ne rendent pas compte de tous les phénomènes observés en particulier des effets de mémoire (5). Par contre, les résultats obtenus avec des théories faisant intervenir plusieurs paramètres d'ordres (32-34) décrivent bien les résultats expérimentaux. Soit ces modèles (32, 33) font intervenir une fonction empirique pour décrire la variation des temps de retard avec le temps, soit ils décomposent le processus général en un certain nombre de mécanismes élémentaires (34).

Nous allons décrire de façon plus détaillée ce dernier type de modèle. A chaque mécanisme est attribué un temps de retard qui dépend de la température et de l'écart par rapport à l'équilibre. Ce temps de retard définit la vitesse de recouvrance isobare et isotherme. Les différents mécanismes n'ont pas le même poids. La figure I-4 (34) présente un exemple de pondération des mécanismes élémentaires. Cette distribution suppose une grande plage de temps de retard (de 10 microsecondes à 100 secondes) et accorde plus d'importance aux temps longs qu'aux temps

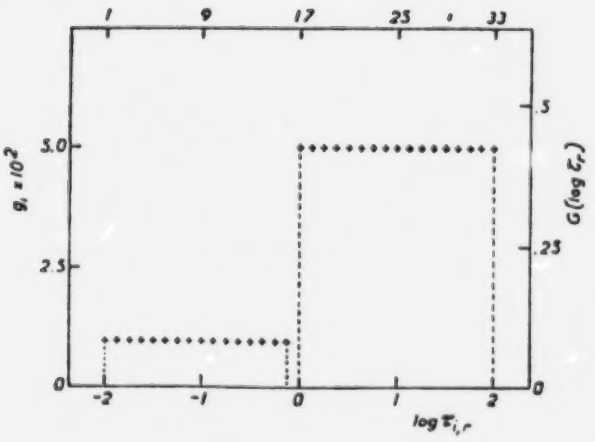


Fig. I-4: Distribution de temps de retard ($\tau_{i,r}$) utilisée par Kovacs dans son modèle à N paramètres d'ordre (34) l'indice i est associé au $i^{ième}$ mécanisme, l'indice r à la température de référence Tr. Au total, il y a 33 mécanismes.

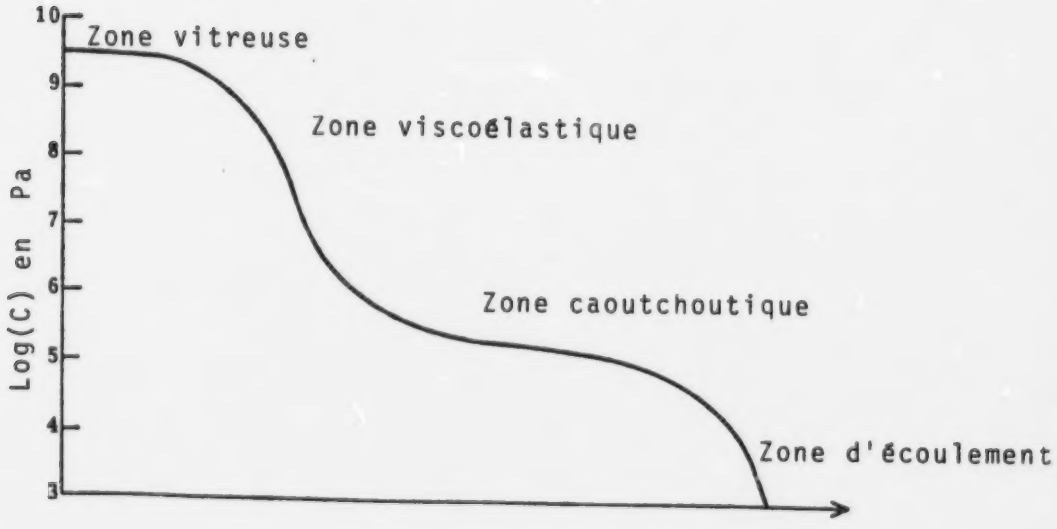


Fig. I-5: Courbe schématique des variations d'un module mécanique en fonction de la température.

courts. Or, elle rend bien compte de tous les phénomènes observés dans les systèmes vitreux quel que soit le traitement imposé et la nature des phénomènes observés - volume spécifique, module dynamique - (5). L'étude des propriétés mécaniques des polymères montrera l'importance de cette remarque.

I-3 ASPECT MECANIQUE: EFFETS DE RELAXATION - RETARD

I-3-a Description

Il est très difficile de classer les différents types de comportement mécanique des polymères. En effet, ils dépendent très fortement de la température, du temps, de la vitesse et de l'amplitude de la déformation. En fait, le comportement mécanique de ces matériaux varie depuis celui du solide élastique à celui du liquide visqueux en étant le plus souvent viscoélastique.

La figure I-5 est un exemple typique de résultats obtenus lors de mesure de modules mécaniques en fonction de la température (T) ou du temps d'application de la contrainte (Δt). Lorsque T ou Δt augmente, le comportement du module est le suivant: à basse température ou pour des temps très courts, le module est élevé, le polymère se présente comme un verre. Ensuite, le module diminue rapidement avec la température ou le temps: ce comportement qui est de type viscoélastique définit la zone de transition vitreuse. A plus haute température ou pour des temps plus longs, on observe un plateau appelé plateau caoutchoutique. Le "caoutchouc" a un comportement élastique, avec un module faible. Cette zone de stabilité se termine par l'écoulement du polymère qui se comporte alors comme un liquide visqueux.

Dans les domaines vitreux et caoutchoutique, le comportement du polymère est quasiment élastique. Les différences de valeur du module viennent du fait que l'élasticité du verre est plutôt de nature enthalpique alors que celle du caoutchouc est de nature entropique. Un poly-

mère donné peut donc présenter tous les types de comportement selon la température et l'échelle de temps de l'expérience.

Dans ce qui suit, nous rappellerons le formalisme qui permet de décrire le comportement mécanique associé aux différents états de la matière: élasticité (35-36), viscosité (37-38) et viscoélasticité (1, 39-40).

I-3-b Equations constitutives

Dans cette partie, nous allons écrire les équations constitutives (relation entre la contrainte et la déformation) associées à un solide élastique parfait, à un liquide visqueux parfait et à un matériau viscoélastique. Nous considérerons le cas de milieux isotropes en régime de déformation linéaire.

α Elasticité: Loi de Hooke

Lorsqu'un solide élastique parfait est soumis à une contrainte, il se déforme instantanément de façon linéaire. Dès que la contrainte est relâchée, il revient dans son état d'équilibre initial. Toute l'énergie nécessaire à la déformation est restituée; il n'y a aucune perte d'énergie, le processus est réversible.

Pour décrire cet effet, considérons un volume élémentaire dont la position est définie par le vecteur $\vec{X}_o$. Sous l'effet d'une contrainte de composantes σ_{ij} (i indiquant la direction d'application de la force et j la direction normale au plan sur lequel la force est appliquée), l'élément de volume prend une nouvelle position associée au vecteur $\vec{X}'$. Le déplacement est représenté par $\vec{U} = \vec{X}' - \vec{X}o$. La déformation E, définie comme la variation relative du volume de l'ensemble du corps considéré, dépend du déplacement de chaque élément de volume. Au premier ordre elle s'exprime par:

$$E_{ij} = \tfrac{1}{2}(\partial U_i/\partial X_j + \partial U_j/\partial X_i) \qquad \text{(I-11)}$$

La relation entre la contrainte et la déformation est donnée par la loi de Hooke:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\, E_{kl} \quad \text{ou} \quad E_{ij} = J_{ijkl}\, \sigma_{kl} \qquad \text{(I-12)}$$

où C est le module élastique et J la complaisance.

Remarquons que E et σ sont des tenseurs d'ordre 2, symétriques ($E_{ij} = E_{ji}$ et $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$). Ils comportent donc au maximum 6 composantes différentes. La trace et les éléments non diagonaux de ces tenseurs ont des significations physiques particulières. La trace du tenseur de déformation (TrE) représente la variation de volume, celle de la contrainte ($Tr\sigma$), les pressions exercées sur le matériau. Quant aux éléments non diagonaux du tenseur de contrainte, ils sont associés au cisaillement, alors que ceux du tenseur de déformation représentent le changement de forme.

C et J sont des tenseurs d'ordre 4, composés de $3^4 = 81$ coefficients ou constantes élastiques. Cependant, comme σ et E sont symétriques, seules 36 composantes sont indépendantes. De plus, si le milieu est isotrope, les caractéristiques élastiques ne dépendent pas des axes de référence. Or, seuls un scalaire et le tenseur d'ordre deux δ_{ij} défini par $A_i = \delta_{ij}A_j$, restent invariants pour tous changements d'axes. Modules et complaisances doivent donc s'exprimer en fonction de δ_{ij}. Aussi, il n'existe que 3 composantes distinctes:

$$C_{ijkl} = \lambda\delta_{ij}\delta_{kl} + \mu_1\delta_{ik}\,\delta_{jl} + \mu_2\delta_{il}\,\delta_{jk}$$

Or $C_{ijkl}\delta_{ik}\,\delta_{jl} = C_{ijij}$ et $C_{ijkl}\delta_{il}\,\delta_{jk} = C_{jiji}$

de sorte que $\mu_1 = \mu_2 = \mu$

λ et μ sont appelées constantes de Lamé. Ainsi dans un milieu isotrope la loi de Hooke s'écrit simplement sous la forme:

$$\sigma_{ij} = \lambda E_{kk} \delta_{ij} + 2\mu E_{ij} \qquad \text{(I-13)}$$

En pratique, l'échantillon sera soumis à un jeu de forces dont la configuration dépendra de l'expérience envisagée. Il est alors souvent plus commode d'exprimer les modules élastiques de façon à ce qu'ils reflètent plus directement le résultat des mesures, soit:

$G = \mu$	Module de cisaillement
$L = \lambda + 2\mu$	Module longitudinal
$Y = \mu(3\lambda + 2\mu)/(\lambda + \mu)$	Module d'Young (contrainte uniaxiale)
$B = \lambda + 2\mu/3$	Module de compression hydrostatique
$\nu = \lambda/2(\lambda + \mu)$	Coefficient de Poisson (rapport entre l'allongement et la striction)

Dans la suite des calculs, nous utiliserons B et G, car leur sens physique est plus manifeste que celui de λ et μ. Pour écrire la loi de Hooke en fonction de ces deux paramètres, il suffit de décomposer le tenseur de déformation, en un tenseur diagonal (pression) et un tenseur dont la trace est nulle (cisaillement pur):

$$\sigma_{ij} = (\lambda + 2\mu/3) E_{kk} \delta_{ij} + 2\mu (E_{ij} - E_{kk} \delta_{ij}/3)$$

D'où:

$$\sigma_{ij} = (B - 2G/3) E_{kk} \delta_{ij} + 2G E_{ij} \qquad \text{(I-14)}$$

β Viscosité: Loi de Newton

Comme dans le cas du solide élastique, c'est l'expérience qui amène à définir la viscosité. Par exemple dans l'expérience de Couette, le liquide est placé dans l'espace annulaire entre deux cylindres concentriques libres de tourner autour de leur axe commun. Lorsque le cy-

lindre extérieur est mis en rotation, avec une vitesse (v) constante, le cylindre intérieur est entraîné dans le même sens. Cette rotation est le résultat d'une contrainte qui d'après l'expérience est égale à:

$\sigma = \eta v/e$ η étant la viscosité de cisaillement et

e la distance séparant les deux cylindres

Pour procéder comme dans le cas élastique, commençons par définir le tenseur vitesse de déformation $\dot{E}$ qui est la dérivée temporelle de la déformation soit:

$$\dot{E}_{kl} = \tfrac{1}{2} (\partial \dot{U}_i/dX_j + \partial \dot{U}_j/dX_i) \quad \text{et} \quad \dot{U}_i = dUx_i/dt$$

Dans un liquide, la loi de Newton constitue l'équivalent de la loi de Hooke:

$$\sigma_{ij} = \lambda'' \dot{E}_{kk} \delta_{ij} + 2\mu'' \dot{E}_{ij}$$

λ'' et μ'' sont les équivalents des constantes de Lamé.

Les caractéristiques visqueuses d'un liquide sont généralement exprimées par les viscosités de cisaillement (η_c) et de compression (η_p). Ce sont les équivalents des modules de compression et de cisaillement. La viscosité de compression est associée à un changement de volume, c'est-à-dire à la dilatation ou à la contraction du matériau. C'est la deuxième viscosité de Landau et Lifshitz (38). La viscosité de cisaillement est celle qui intervient dans l'expérience de Couette et qui est mesurée par les viscosimètres classiques.Notons que les lois de Stokes ne font intervenir que cette dernière composante de la viscosité.

Un raisonnement équivalent à celui qui a permis d'écrire la loi de Hooke sous la forme de l'équation I-13, nous donne:

$$\sigma_{ij} = (\eta_p - 2\eta_c/3) \dot{E}_{kk} \delta_{ij} + 2\eta_c \dot{E}_{ij} \qquad \text{(I-16)}$$

γ Viscoélasticité

o Mesures statiques et mesures dynamiques

Un matériau est dit viscoélastique, si son comportement est intermédiaire entre un comportement purement élastique et un comportement purement visqueux. Trois types d'expériences mettent en évidence le caractère viscoélastique des polymères: les mesures statiques de relaxation de contrainte et de fluage et les mesures dynamiques.

*La relaxation: l'expérience consiste à imposer une déformation constante et à étudier l'évolution de la contrainte dans le temps en mesurant le module $C(t) = \sigma(t)[E(t)]^{-1}$.

Comme le montre la figure I-6 dans le cas d'un polymère, l'application d'une déformation constante résulte en une contrainte qui diminue avec le temps. Le caractère viscoélastique se manifeste donc, par un module qui relaxe. Après un certain temps, s'il n'y a pas d'écoulement visqueux, le module atteint une valeur d'équilibre: s'il y a écoulement, il s'annule. Le processus comprend trois étapes, l'augmentation instantanée de la contrainte, la relaxation et l'écoulement visqueux. Ces deux derniers effets s'ajoutent.

La figure I-7 montre l'importance du temps, Δt, pendant lequel la déformation est appliquée. Le comportement mécanique du polymère est défini par le rapport entre Δt et τ un temps caractéristique du matériau. Le même polymère, placé dans les mêmes conditions expérimentales, peut paraître vitreux ($\Delta t \ll \tau$), viscoélastique ($\Delta t = \tau$), caoutchoutique ou visqueux ($\Delta t \gg \tau$). Le temps τ est appelé temps de relaxation et sa valeur dépend fortement de la température.

*Le fluage: l'expérience consiste à imposer une contrainte constante et à étudier l'évolution de la déformation dans le temps en mesurant la complaisance $J(t) = E(t)[\sigma(t)]^{-1}$.

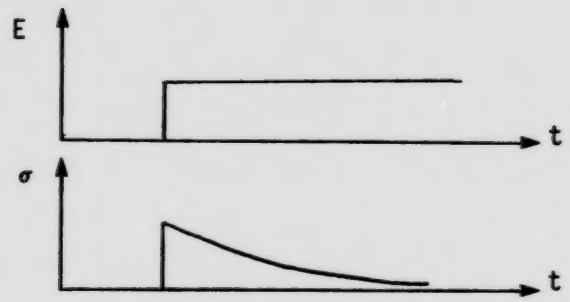


Fig. I-6: Relaxation de contrainte dans un polymère. Evolution de la déformation (E) et de la contrainte (σ) en fonction du temps (t).

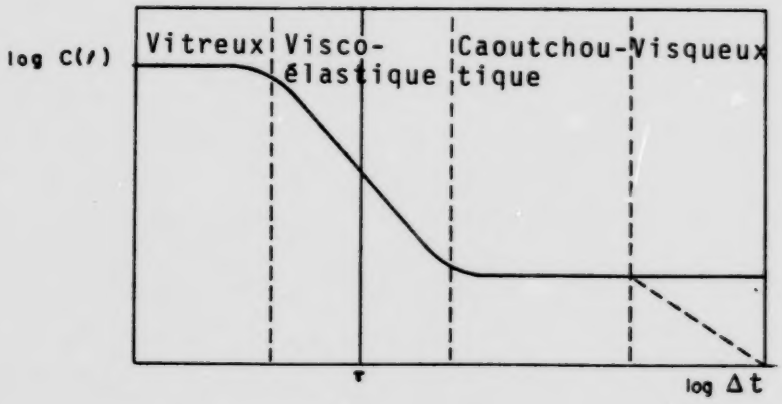


Fig. I-7: Module $C(t) = \sigma(t)[E(t)]^{-1}$ en fonction du temps, Δt, pendant lequel la déformation est maintenue constante (relaxation). τ est un temps caractéristique du matériau.

Là encore le processus se décompose en trois temps (Fig. I-8): E_1, la déformation élastique instantanée et réversible (Hooke), E_2, la déformation retardée associée aux relaxations et E_3, l'écoulement Newtonien irréversible. L'importance de ces différents termes dépend de la nature du polymère, des conditions thermodynamiques et du temps. Comme dans le cas de la relaxation, le résultat dépend du rapport entre le temps pendant lequel la contrainte est appliquée et un temps de retard qui caractérise la viscoélasticité.

Remarquons que le temps de relaxation et le temps de retard sont du même ordre de grandeur, mais qu'ils ne sont pas égaux.

*Mesure dynamique: L'expérience consiste à imposer une contrainte ou une déformation périodique, et à étudier la réponse du matériau en mesurant le module ($C^*(\omega)$) ou la complaisance ($J^*(\omega)$) complexe. Dans le régime linéaire, la réponse du système oscille à la même fréquence angulaire (ω) que l'excitation, mais elle est déphasée:

$$\text{Si} \quad E = E_o \exp i\omega t \quad \text{et si} \quad \sigma = \sigma_o \exp i(\omega t+\delta)$$

$$C^* = C_o (\cos(\delta) + i \sin(\delta))$$

$$= C' + iC''$$

La partie réelle (C') du module complexe ou module de conservation est en phase avec la déformation. Elle représente donc la partie de l'énergie accumulée dans l'échantillon sous forme élastique. C'' est le module de perte. Déphasé de 90° par rapport à la déformation, il représente l'énergie dissipée dans le système. δ est l'angle de perte d'énergie mécanique.

Complaisance et module complexes sont liés par la relation:

$$J^* = [G^*]^{-1} \qquad \text{(I-17)}$$

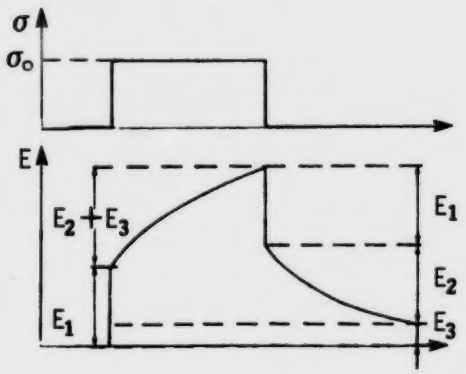


Fig. I-8: Fluage d'un polymère. Evolution de la contrainte (σ) et de la déformation (E) en fonction du temps.

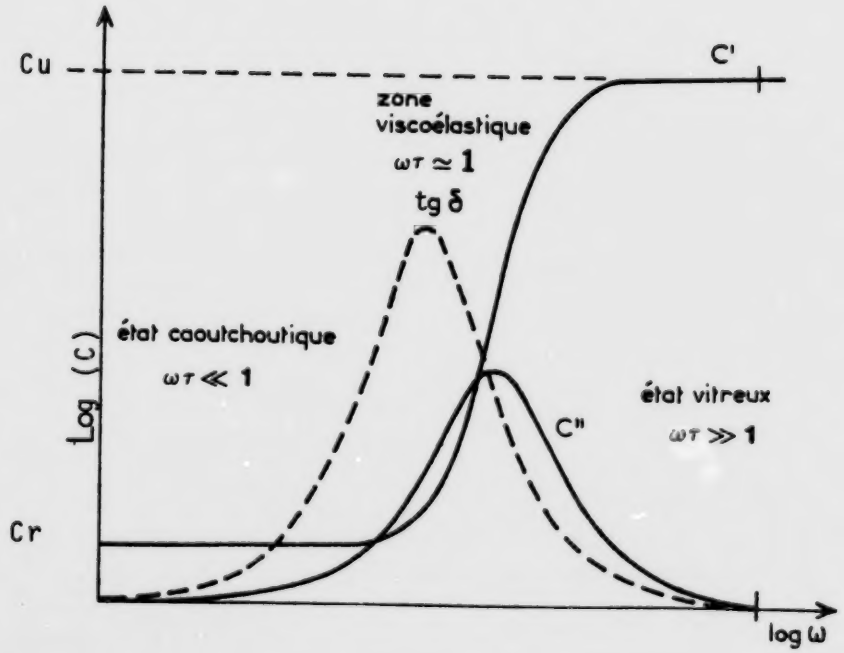


Fig. I-9: Courbe schématique de l'évolution en fonction du logarithme de la fréquence angulaire, des parties réelle et imaginaire d'un module complexe (C*), ainsi que du tg δ associé.

Le comportement du module dynamique est illustré par la figure I-9. A basse fréquence ou à haute température, les modules de conservation et de perte sont faibles et varient très peu avec la fréquence: c'est ainsi que se manifeste le plateau caoutchoutique. Quand la fréquence augmente ou quand la température diminue, la partie réelle du module croît sigmoïdalement et la partie imaginaire présente un pic. Ce comportement définit la zone de relaxation. Finalement, pour des fréquences plus élevées ou des températures plus basses, le module dynamique redevient indépendant de la fréquence et de la température. C'est dans cette région que le module de conservation est maximum, le polymère se présente comme un verre.

L'expérience montre que la position du pic est caractéristique du matériau et dépend à la fois de la température et de la fréquence. On identifie ainsi un temps caractéristique ($\tau_c = 1/\omega_{max}$) du matériau qui, associé à la température du maximum du pic, forme un couple fréquence-température qui définit la relaxation.

Les temps de relaxation et de retard (τ_c) que nous venons de définir peuvent être très courts. Dans ce cas, ni des mesures de relaxation ni des mesures de fluage ne permettent de les mettre en évidence. Les techniques dynamiques sont alors un complément des expériences de fluage et de relaxation pour caractériser les propriétés viscoélastiques des polymères. Le module (la complaisance) complexe dépend de la fréquence, comme le module de relaxation (la complaisance de fluage) dépend du temps. Une transformée de Fourier permet de passer de l'un à l'autre si le module de départ est connu sur un grand domaine de fréquence ou de temps.

Les trois techniques que nous venons de décrire, permettent de définir un couple (τ,T) temps-température qui caractérise le phénomène qui est à l'origine du comportement viscoélastique du polymère. Si par exemple, ce phénomène est la transition vitreuse, ce couple définit à quelle température la moyenne des temps de réponse des mouvements libérés à T_g est de l'ordre de τ, τ étant $1/\omega$ en dynamique et Δt lors d'expérience de

fluage ou de relaxation. C'est ainsi que les relaxations sont associées aux phénomènes de transitions dans les polymères.

o **Mise en équation: principe de Boltzmann**

La viscoélasticité est un phénomène complexe, difficile à mettre en équation. Nous utiliserons l'approche qui consiste à décrire le phénomène par une somme de processus élémentaires. Cette démarche implique la validité du principe de superposition de Boltzmann, ou principe des états correspondants.

L'expérience montre que, pour un matériau viscoélastique, l'application de contraintes à différents temps entraîne des effets qui sont cumulatifs par simple superposition. Cette propriété s'exprime à travers le principe de superposition de Boltzmann.

Dans le cas de relaxations successives nous avons:

$$\sigma(t) = \sum_i \sigma_i = \sum_{t'} C(t-t')\ E(t')$$

Dans le cas de fluages successifs:

$$E(t) = \sum_i E_i = \sum_{t'} J(t-t')\ \sigma(t')$$

t' correspondant au moment où la déformation E(t'), ou la contrainte σ(t'), a été imposée. Ces équations s'écrivent de façon plus générale:

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^{t} C(t-t')\ \frac{\partial E(t')}{\partial t'}\ dt' \qquad \text{(I-18)}$$

$$E(t) = \int_{-\infty}^{t} J(t-t')\ \frac{\partial \sigma(t')}{\partial t'}\ dt' \qquad \text{(I-19)}$$

Appliquons le principe de Boltzmann au cas d'un milieu isotrope (42). Dans les matériaux élastiques et visqueux, nous avons établi des relations qui s'écrivent sous la forme générale:

$$\sigma_{ij} = (B - 2G/3)\, E_{kk}\delta_{ij} + 2G\, E_{ij}$$

de sorte que dans un milieu viscoélastique, nous avons:

$$\sigma_{ij} = \int_{-\infty}^{t} (B(t-t') - 2G(t-t')/3)\,\delta_{ij}\,\frac{\partial E_{kk}(t')}{\partial t'}dt' + 2G(t-t')\,\frac{\partial E_{ij}(t')}{\partial t'}dt'$$

Quand la contrainte et la déformation sont sinusoïdales, les transformées de Fourier permettent de passer de l'espace du temps à celui de la fréquence et donc d'écrire l'équation I-18 sous la forme:

$$\sigma_{oij} = (B^* - 2G^*/3)\, E_{okk}\delta_{ij} + 2G^*\, E_{oij} \qquad \text{(I-21)}$$

où σ_{oij} et E_{oij} sont définis par:

$$\sigma_{ij} = \sigma_{oij}\exp(i\omega t) \quad \text{et} \quad E_{ij} = E_{oij}\exp(i\omega t)$$

et B* et G* sont appelés modules complexes de compression et de cisaillement.

I-3-c Modèles analogiques

Pour établir le lien entre la contrainte et la déformation nous avons introduit les notions de module élastique et de complaisance. Ces deux paramètres caractérisent les propriétés mécaniques du matériau.

Nous allons maintenant introduire des modèles analogiques qui décrivent ces propriétés. Ces modèles sont constitués de ressorts obéissant à la loi de Hooke $\sigma = KE$ (K étant la raideur du ressort) et d'amortisseurs dont la viscosité η est définie par la loi de Newton $\sigma = \eta\, dE/dt$. Les combinaisons les plus simples de ces deux éléments sont les cellules de Maxwell et de Kelvin-Voigt. Elles ne comprennent qu'un resort et un amortisseur.

α Cellule de Maxwell

Ce modèle a été établi par Maxwell pour décrire la relaxation. Il comprend un ressort et un amortisseur en série (Fig. I-10), ce qui conduit aux relations:

$$\sigma = \sigma_1 = \sigma_2$$

$$E = E_1 + E_2$$

et

$$\frac{dE}{dt} = \frac{1}{K}\frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} \qquad \text{(I-22)}$$

où l'indice 1 réfère au ressort, l'indice 2 à l'amortisseur.

Lors de la description de relaxation de contrainte (E = cte), l'équation différentielle se simplifie et un temps de relaxation τ est associé au module par la relation:

$$C(t) = \sigma(t)\,[E(t)]^{-1} = Co\, \exp(-t/\tau) \qquad \text{avec} \qquad \tau = \eta/K$$

Ce modèle ne décrit pas le fluage.

Si la contrainte et la déformation sont sinusoïdales, le module dynamique s'écrit:

$$C'(\omega) = K\, \omega^2\tau^2/\, (1 + \omega^2\, \tau^2) \qquad \text{(I-23)}$$

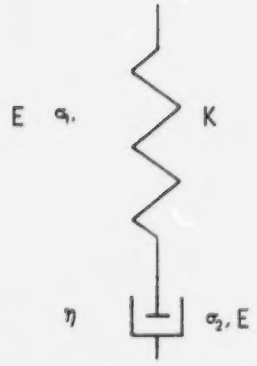


Fig. I-10: Modèle de Maxwell.

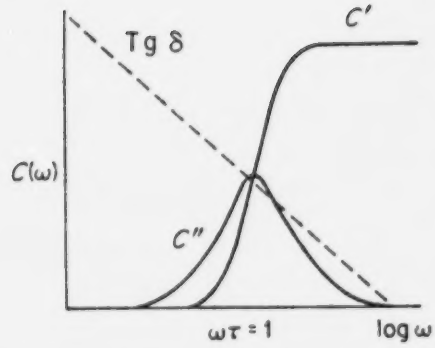


Fig. I-11: Représentation des parties réelle (C') et imaginaire (C") de module et de l'angle de perte (δ) calculés grâce au modèle de Maxwell.

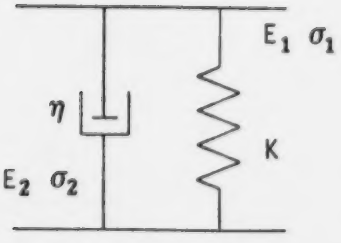


Fig. I-12: Modèle de Kelvin-Voigt.

$$C''(\omega) = K\,\omega\tau/(1 + \omega^2\tau^2) \qquad \text{(I-24)}$$

$$tg\,\delta(\omega) = 1/\omega\tau \qquad \text{(I-25)}$$

La figure I-11 montre que ce modèle convient pour décrire qualitativement les parties réelle et imaginaire du module, mais pas l'angle de perte mécanique δ.

β Cellule de Kelvin-Voigt

Dans ce cas le ressort et l'amortisseur sont en parallèle (Fig. I-12), et:

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$$
$$E = E_1 = E_2$$

et
$$\sigma = EK + \eta\, dE/dt \qquad \text{(I-26)}$$

où l'indice 1 réfère au ressort et l'indice 2, à l'amortisseur.
Lors de la description d'expérience de fluage (σ = cte), l'équation différentielle se simplifie et un temps de retard τ est associé à la complaisance de fluage:

$$J(t) = E(t)\,[\sigma(t)]^{-1} = 1/K\,(1 - \exp(-t/\tau)) \qquad \text{(I-27)}$$

$$\text{avec } \tau = \eta/K$$

Ce modèle ne décrit pas la relaxation.

Si la contrainte et la déformation sont sinusoïdales, la complaisance dynamique s'écrit:

$$J'(\omega) = K / (1 + \omega^2\tau^2) \qquad \text{(I-28)}$$

$$J''(\omega) = K\,\omega\tau/ (1 + \omega^2\tau^2) \qquad \text{(I-29)}$$

$$tg\,\delta(\omega) = \omega\tau \qquad \text{(I-30)}$$

Ce modèle convient pour décrire qualitativement les parties réelle et imaginaire de la complaisance, mais pas l'angle de perte mécanique (δ).

γ Modèles généralisés

Les deux cellules précédentes ne permettent pas de décrire quantitativement le comportement des polymères. Un seul temps de réponse (relaxation ou retard) ne suffit pas pour représenter la viscoélasticité. Par contre, plusieurs cellules de Maxwell en parallèle ou plusieurs cellules de Kelvin-Voigt en série, constituent des modèles qui donnent des résultats satisfaisants. Leur réponse est une somme d'exponentielles.

La réponse d'une suite de cellules élémentaires (Maxwell ou Kelvin-Voigt) est la somme discrète d'exponentielles. Si la suite est continue, la somme discrète peut être remplacée par une fonction du temps de réponse $F(\tau)$

d'où $$C(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(\tau) \exp(-t/\tau)\, d\tau$$

Pour alléger le texte, nous n'écrirons les formules que pour le module (modèle de Maxwell); celles associées à la complaisance (modèle de Kelvin-Voigt) s'en déduisent facilement par analogie.

La fonction du temps de réponse (relaxation ou retard) est souvent remplacée par le spectre de relaxation ou poids statistique défini par

$$H(\tau) = \tau F(\tau)$$

et $$\int_{-\infty}^{+\infty} H(\tau)\, d(\ln(\tau)) = C_u - C_r \qquad \text{(I-31)}$$

C_u étant le module instantané (u pour unrelaxed) et C_r le module relaxé (r pour relaxed) (Fig. I-9). Ainsi le module, à l'instant t, s'exprime sous la forme:

$$C(t) = C_r + \int_{-\infty}^{\infty} H(\tau) \exp(-t/\tau)\, d\ln(\tau)) \qquad \text{(I-32)}$$

ce qui, dans le cas de contrainte sinusoïdale, devient:

$$C'(\omega) = C_r + \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{H(\tau)\ \omega^2\tau^2\ d(\ln\tau)}{1 + \omega^2\tau^2} \qquad \text{(I-33)}$$

$$C''(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} H(\tau)\ \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}\ d(\ln\tau) \qquad \text{(I-34)}$$

avec $$C(t) = \frac{\pi}{2} \int_0^{\infty} \frac{C'(\omega)}{\omega} \sin(\omega t)d\omega = \frac{\pi}{2} \int_0^{\infty} \frac{C''(\omega)}{\omega} \cos(\omega t)d\omega \qquad \text{(I-35)}$$

Ainsi, le pic de perte d'énergie est décrit par une somme de fonction de la forme $\omega\tau/(1 + \omega^2\tau^2)$, et son maximum est associé à un temps moyen caractéristique du phénomène observé, que nous noterons τ_c dans le reste du texte. Ce temps moyen vérifie la condition $\omega\tau_c = 1$.

De tout ceci il ressort que les transitions dans les polymères dépendent de toute l'histoire de l'échantillon et qu'elles sont caractérisées par une distribution de temps de réponse. Cette distribution définie en grande partie la réponse mécanique des polymères. Suivant l'échelle de temps de l'expérience, les entités polymères ont ou n'ont pas le temps de se réarranger pour compenser l'excitation. Comme la distribution de temps de réponse évolue avec la température, faire varier ce paramètre est équivalent à changer l'échelle de temps de l'expérience.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

1. J.D. FERRY. "Viscoelastic properties of polymers", 3 Ed. J. Willey & Sons (1980).
2. I.M. WARD, "Mechanical properties of solid polymers", J. Willey & Sons (1979).
3. P. EHRENFEST, Comm. Leiden Suppl., 75b, 153 (1933).
4. A.V. TOBOLSKY and H.F. MARK, "Polymer science and materials", R.E. Krieger Cie (1980).
5. G.F.P. (Groupe Français des Polymères) "Propriétés physiques des polymères, mise en oeuvre", Vol. 2, p.1 (1981)
6. A.Q. TOOL, J. Am. Ceram. Soc., 29, 240 (1946).
7. R.O. DAVIES and G.O. JONES, Adv. Phys. (Phil. Mag. Suppl.), 2, 370 (1953).
8. J.M. HUTCHINSON and A.J. KOVACS, J. Polym. Sci., 14, 1575, (1976).
9. A.J. KOVACS, Fortschr. Hochpolym. Forsch. (Adv. Polym. Sci.), 3, 394 (1963).
10. S.E.B. PETRIE, J. Polym. Sci. (Part A-2), 10, 1255 (1972).
11. M.V. VOLKENSTEIN and Yu. SHARONOV, Vysokomol. Soed. 3, 1739 (1961).
12. A.J. KOVACS, R.S. STRATTON and J.D. FERRY, J. Phys. Chem., 67, 152 (1963).
13. J. CHEN, C. KOW, L.J. FETTERS and D.J. PLAZEK, J. Polym. Sci. (Polym. Sci. Ed), 20, 1565 (1982).
14. R.F. BOYER, J. Polym. Sci. (Polym. Sci. Ed), 23, 1 (1985).
15. J. CHEN, C. KOW and L.J. FETTERS, J. Polym. Sci. (Polym. Phys. Ed.), 23, 13 (1985).
16. S.J. ORBON and D.J. PLAZEK, J. Polym. Sci. (Polym. Phys. Ed.), 20, 1575 (1982).
17. R.F. BOYER, J. Polym. Sci. (Polym. Phys. Ed.), 23, 21 (1985).
18. S.J. ORBON and D.J. PLAZEK, J. Polym. Sci. (Polym. Phys. Ed.), 23, 41 (1985).
19. T.G. FOX and P.J. FLORY, J. Appl. Phys., 21, 581 (1950).
20. H. HOCKER, G.J. BLAKE and P.J. FLORY, Trans. Faraday Soc., 67, 2251 (1971).
21. M.J. RICHARDSON and N.G. SAVILL, Polym., 18, 3 (1977).
22. R.F. BOYER, Macromol., 14, 376 (1981).

23. S.J. STADICKI, J.K. GILLHAM and R.F. BOYER, J. Appl. Polym. Sci., 20, 1245, (1976).

24. J.K. GILLHAM and R.F. BOYER, J. Macromol. Sci. B, 3, 497 (1977).

25. J.B. ENNS and R.F. BOYER, Polym., 18, 629 (1977).

26. S. KRIMM and A.V. TOBOLSKY, J. Polym. Sci., 6, 667 (1951).

27. S. KRIMM, J. Phys. Chem., 57, 22 (1953).

28. T. HATAKEYAMA, J. Macromol. Sci.-Phys., B21, 2, 299 (1982).

29. A. BERNES, Thèse de troisième cycle: Phys. Sol., Toulouse III, (1985).

30. G. GEE, contemp. Phys., 11, 313 (1970).

31. M.H. COHEN and D. TURNBULL, J. Chem. Phys., 31, 1164 (1959), et 34, 120 (1961).

32. M.A. DEBOLT, A.J. EASTEAL, P.B. MACEDO and C.T. MOYNIHAN, J. Am. Ceram. Soc., 59, 16 (1976).

33. P.K. GUPTA and C.T. MOYNIHAN, J. Chem. Phys., 65, 4136 (1976).

34. A.J. KOVACS, J.J. AKLONIS, J.M. HUTCHINSON and A.M. RAMOS, J. Polym. Sci. (Polym. Phys. Ed), 17, 1097 (1979).

35. E. DIEULESSAINT et D. ROYER, "Ondes élastiques dans les solides", Masson et Cie (1974).

36. L.D. LANDAU and E.M. LIFSHITZ "Theory of elasticity", Pergamon press (1959).

37. J. FRENKEL, "Kinetic theory of liquids", Oxford (1946).

38. L.D. LANDAU and E.M. LIFSHITZ "Fluid mechanics", Pergamon Press (1959).

39. R.M. CHRISTENSEN, "Theory of viscoelasticity an introduction", 2Ed., Academic Press (1976).

40. N.G. McCRUM, B.E. READ and G. WILLIAMS, "Anelastic and dielectric effects in polymeric solids", J. WILEY & SONS (1967).

41. R. COMOLET, "Mécanique expérimentale des fluides" Tome II, Masson (1976).

42. J.D. ACHENBACH "Wave propagation in elastic solids", North Holland publishing Cie (1973).

43. L.C.E. STRUIK, "Physical Aging in Amorphous Polymers and other Materials", Elsevier, Amsterdam (1978).

44. J.Y. CAVAILLE, S. ETIENNE, J. PEREZ, L. MONORIE and G.P. JOHARI, Polymer, 27, 686, (1986).

CHAPITRE II: TECHNIQUE EXPERIMENTALE

METHODE ULTRASONORE

La propagation des ondes ultrasonores constitue un outil puissant, qui s'est avéré particulièrement intéressant dans des domaines tels que, la physique des solides, l'étude des liquides, des émulsions et des gaz. Cette technique a cependant été très peu utilisée pour les matériaux polymères. Pourtant, les polymères étant caractérisés par leurs propriétés de viscosité et d'élasticité, le comportement des entités polymères devrait fortement influer sur la propagation des ondes élastiques.

Dans cette section, nous allons d'abord présenter la méthode et illustrer par l'étude bibliographique, son potentiel d'application pour l'étude des polymères. Ensuite, nous mettrons en place de façon phénoménologique le formalisme qui permet de décrire la propagation du son. Nous établirons les relations entre les caractéristiques de l'onde (fréquence, atténuation et vitesse) et les propriétés élastiques du matériau (modules). Nous finirons par la description du montage que nous avons conçu et mis au point.

II-1 PRINCIPE DE LA MESURE

Le principe de la méthode dite par transmission est illustré par la figure II-1. Un échantillon d'épaisseur, e, est maintenu entre deux lignes à retard. A l'extrémité libre de chacune des lignes à retard est collé un transducteur. L'un est l'émetteur, l'autre le récepteur.

Le signal d'attaque est une impulsion de fréquence f, de largeur L dont le taux de répétition est f_r. Le transducteur émetteur transforme l'énergie électrique en énergie mécanique. L'onde acoustique ainsi créée se propage jusqu'à la première face de l'échantillon ou une partie est réfléchie, et l'autre est transmise. La partie qui a pénétré dans l'échantillon continue son trajet jusqu'à la deuxième face de l'échantillon où elle est à nouveau divisée; le pourcentage de l'onde qui est transmis donne lieu au premier écho; le reste, par répétition du même processus jusqu'à absorption complète de l'énergie, forme une figure d'échos dont chacun correspond à un aller et retour de plus que le précédent.

Ainsi, la différence entre deux échos consécutifs est directement reliée à l'atténuation (a) et à la vitesse (v) de l'onde dans l'échantillon. L'atténuation se déduit de la variation d'amplitude:

$$\{20 \text{ Log } (A_1/A_2)\}/2e = a \text{ en dB/cm} \qquad \text{II-1}$$

notons que $1cm^{-1} = 8.686$ dB/cm

Le temps de traversée de l'échantillon (e/v) se déduit de la différence de temps entre le début de deux échos. Ainsi, la mesure de l'épaisseur de l'échantillon permet de calculer la vitesse de propagation du son.

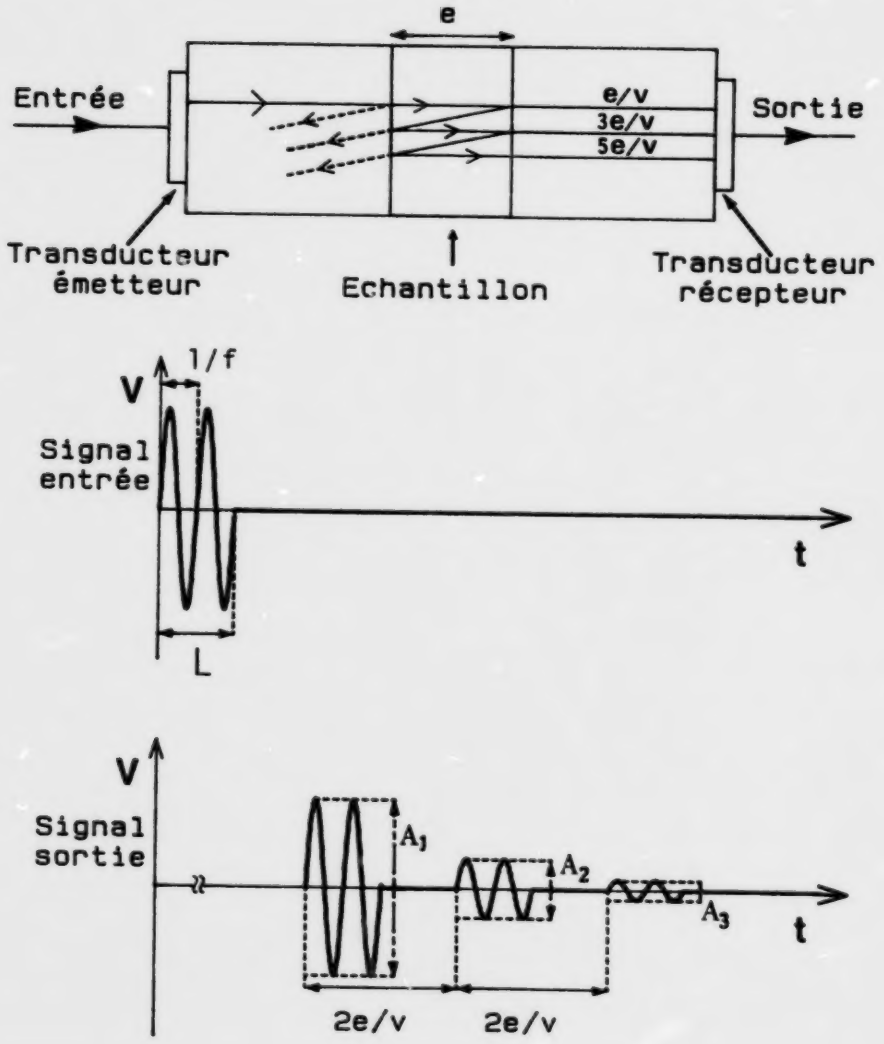


Fig. II-1: Principe de la mesure ultrasonore

II-2 APPLICATION DES TECHNIQUES ULTRASONORES A L'ETUDE DES POLYMERES: REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Dans ce qui suit nous allons faire une revue bibliographique de l'étude des polymères avec des ondes ultrasonores. Pour faciliter la compréhension des lecteurs qui ne sont pas familiers avec ces techniques, nous expliciterons le principe des différentes méthodes ultrasoniques qui peuvent être utilisées pour caractériser des matériaux tels que les polymères.

En fait, l'application de la technique ultrasonore à l'étude des polymères n'est pas nouvelle en soi. Même si la bibliographie sur le sujet est très limitée, on trouve quelques livres et articles de revues qui de près ou de loin abordent le sujet. Par exemple, Hartmann (1) a écrit un article qui constitue une bonne introduction; Phillips et Pethrick (2) ont discuté l'influence des facteurs physiques sur la propagation du son dans les polymères, les verres et les diélectriques; Lamb (3) a décrit la relaxation dans les liquides; Herzfeld et Litovitz (4) ainsi que Litovitz et Davis (5) se sont intéressés aux relaxations de structure; plus récemment, Christensen (6) a établi les équations de propagation du son dans un milieu viscoélastique; enfin, McSkimin (7) a fait une revue des méthodes et techniques ultrasonores permettant de déterminer les propriétés mécaniques des liquides et des solides grâce aux ultrasons.

II-2-a Techniques

Nous avons vu que les propriétés mécaniques des polymères changent beaucoup avec la température et la fréquence; comme la propagation du son est directement reliée à ces propriétés, on peut s'attendre à ce que les caractéristiques de propagation des ondes varient beaucoup. C'est ce que confirment les premières mesures (8-9) qui ont été faites. Pour fixer les idées disons que la vitesse du son est deux fois plus petite dans le liquide polymère que dans le verre, et que l'atténuation passe par un maximum qui peut être de 15 cm^{-1} (100 dB/cm) et qui est associée à une variation sigmoïdale de la vitesse; comportement caractéris-

tique d'une relaxation. Les très grandes variations de l'atténuation et de la vitesse ont obligé les chercheurs à mettre au point des techniques adaptées aux polymères.

Rappelons que les ondes élastiques se séparent en deux grands groupes: les ondes longitudinales (ou de compression) caractérisées par un déplacement des particules selon la direction de propagation, et les ondes transversales (ou de cisaillement) qui correspondent à des déplacements dans le plan perpendiculaire à la direction de propagation. Dans un même matériau, les caractéristiques de propagation de ces deux modes sont différentes puisque les contraintes ou les déformations qu'elles imposent sont différentes. Ainsi, dans les liquides, seules les ondes longitudinales se propagent car ces matériaux ne peuvent pas être cisaillés.

L'air atténue donc beaucoup les ultrasons, rendant le couplage transducteur-échantillon très important. Ce couplage est souvent assuré par un agent de retard, qui, placé entre le transducteur et l'échantillon, assure une parfaite reproductibilité du couplage et facilite la prise de mesure en introduisant un délai entre l'excitation et la réponse.

Pour introduire cet agent de retard, plusieurs auteurs (7-8, 10-14) ont simplement immergé le polymère dans un fluide. Pour séparer les modes transversaux et longitudinaux, ils ont utilisé le fait que l'angle de diffraction dépend de la vitesse (v) (loi de Snell-Descarte) et que les ondes longitudinales se propagent plus rapidement que les ondes transversales. Ainsi, par goniométrie, c'est-à-dire en orientant correctement l'échantillon par rapport au trajet de l'onde, on isole les modes transversaux et longitudinaux. Cette technique est très utilisée pour l'étude des solides, mais inadaptée à celle de phases fondues.

C'est pourquoi d'autres auteurs (7-8, 15-19) ont préféré introduire un barreau de matériau transparent aux ultrasons entre l'échantillon et les transducteurs. Dans ce cas, trois variantes sont envisageables pour étudier la propagation du son dans les polymères. En effet,

les caractéristiques de propagation de l'onde peuvent être déterminées en réflexion (5,7,20) par la mesure de l'impédance acoustique du matériau ou en transmission avec une excitation qui peut être une onde entretenue (7,18-19) ou un signal sinusoïdal de courte durée que nous appellerons impulsion.

En réflexion, le même transducteur sert à la fois d'émetteur et de récepteur. L'onde ne pénètre pas dans l'échantillon, le paramètre mesuré est le coefficient de réflexion (R). En effet lorsque l'onde passe d'un milieu 1 à un milieu 2, la proportion qui est réfléchie est définie par R:

$$R = Z_1 - Z_2 / Z_1 + Z_2 \qquad \text{II-2}$$

avec $$Z_i = \rho_i v_i \qquad \text{II-3}$$

Z_i est l'impédance acoustique, ρ_i la densité et v_i la vitesse de propagation de l'onde dans le milieu i. Ainsi, en connaissant l'impédance d'un des milieux et la densité de l'autre on déduit la vitesse de propagation dans ce dernier. Pour que cette méthode soit sensible il faut que les impédances des 2 milieux formant l'interface soient du même ordre de grandeur.

En transmission, on peut utiliser des ondes entretenues ou des impulsions. Dans le premier cas, la durée du signal initial est supérieure au temps de transit dans l'échantillon; les ondes faisant des aller retour dans le matériau étudié se superposent, et créent un patron d'ondes stationnaires. Au contraire, dans le deuxième cas, le signal est plus court que le temps de traversée. Dans ce cas, l'analyse des résultats est simplifiée, car il n'y a pas de patron d'interférence.En particulier, quand le matériau atténue peu, les caractéristiques de propagation se mesurent par simple superposition d'échos associés à des trajets de l'onde qui ne diffèrent que par le nombre d'aller et retour dans l'échantillon. Malheureusement, il n'est pas toujours possible d'utiliser une impulsion assez courte pour éviter les interférences. En

effet, pour pouvoir travailler de façon monochromatique, il faut que l'impulsion soit assez large pour que la distribution spectrale soit étroite. D'autre part, si le milieu est très absorbant, les épaisseurs doivent être faibles, et le temps de traversée de l'échantillon est court; c'est pourquoi on peut être obligé d'utiliser des ondes entretenues.

Les résultats obtenus avec ces différentes méthodes concordent généralement. Cependant, l'accord n'est pas toujours parfait (23-24), ce qui est normal vu les difficultés techniques rencontrées à cause de la plage dynamique nécessaire, de l'histoire thermique (que la plupart des auteurs ne mentionnent même pas) et de l'évaluation de l'épaisseur de l'échantillon. Ce dernier point est très important quand on détermine la vitesse autrement qu'en mesurant l'impédance. Selon le cas, l'épaisseur est maintenue constante (7,19), déterminée en utilisant un double trajet (mesure avec et sans échantillon) (16), contrôlée durant l'expérience (14,25) ou calculée (22).

II-2-b Résultats

En ce qui concerne l'interprétation des résultats, les publications se séparent en deux groupes: celles qui traitent des propriétés viscoélastiques et des transitions dans les polymères, et celles qui se rapportent à la structure chimique et physique de ces matériaux.

Beaucoup d'expériences ont été faites dans le domaine de température correspondant à la transition vitreuse (8,10-11,13,23-24). Mais, peu d'auteurs ont vraiment interprété leurs résultats (10-11). Des mesures faites à haute pression (22,25-26) ont permis d'établir des équations d'états empiriques, qui ont été discutées grâce à des modèles théoriques comme celui de Gruneisen (1,25,27). Ces expériences montrent que la compression est plus importante dans les directions perpendiculaires à la direction des chaînes et que le module de compression dépend beaucoup du lien entre le volume et les forces intermoléculaires de Vander-Waals.

Quelques essais de corrélations entre la propagation du son et la structure moléculaire des polymères ont été faits. Ces études étaient principalement orientées vers la détermination de l'influence de la longueur des chaînes (20-21), de leurs configurations (23,28-29), des ramifications (30), de l'effet des plastifiants (31-32) et de la copolymérisation (33-34). L'effet des enchevêtrements a aussi été étudié et analysé grâce aux théories moléculaires de Rouse (35-36) et de Hirai-Eyring (20,23). Les mesures effectuées à beaucoup plus basse température que Tg montrent qu'il existe des relaxations secondaires. Elles sont interprétées, soit en termes de mouvements de petits groupes latéraux (37-39) comme en rhéologie (40), soit de façon plus générale comme des défauts de configuration de la structure (41).

La cristallisation a aussi été caractérisée grâce aux ultrasons (42). Des essais en fonction de l'histoire thermique (43), de l'orientation (44) et de la pression (45) ont montré que la propagation du son est sensible au taux de cristallinité, à la taille des cristallites et aux chaînes latérales.

Cette étude résume la plupart des travaux qui ont été effectués à ce jour. Elle laisse entrevoir de nombreuses applications des techniques ultrasonores, même s'il reste beaucoup à faire pour établir les bases d'une compréhension du comportement des polymères. Il ressort que la propagation du son est sensible à la plupart des paramètres qui caractérisent les polymères, la structure et la morphologie des chaînes polymères, la transition vitreuse, le volume spécifique et le volume libre.

II-3 PROPAGATION DU SON DANS UN POLYMERE

Dans ce paragraphe nous allons établir les équations qui relient les caractéristiques de l'onde aux propriétés du matériau. Nous traiterons le cas d'un matériau viscoélastique et considérerons le solide élastique et le liquide visqueux comme des cas particuliers. Nous nous placerons dans un milieu infini et pour simplifier les calculs

nous considérerons une onde plane. La déformation créée par l'onde ne dépendra que du temps et de la seule coordonnée d'espace, définie par la direction de propagation. Pour avoir une description plus détaillée de la propagation du son, le lecteur est invité à consulter les références (46-49).

II-3-a Equation du mouvement

Considérons un corps de densité uniforme, soumis à une contrainte σ. D'après la définition de la contrainte, la force résultante $\vec{F}$ en un point défini par $\vec{X}$ est donnée par:

$$F_i = \partial\sigma_{ij}/\partial X_j$$

Le corps étant considéré en équilibre et l'action de la pesanteur négligeable, l'équilibre des forces implique

$$\rho\partial^2 U_i/\partial t^2 = \partial\sigma_{ij}/\partial X_j \qquad \text{(II-4)}$$

où U_i est le déplacement selon la direction X_i et ρ la densité du milieu.

La combinaison des équations I-21 (équation constitutive d'un milieu viscoélastique) et I-11 (définition de la déformation) permet d'établir la relation qui lie la contrainte et le déplacement. En utilisant cette relation, l'équation I-21 s'exprime uniquement en fonction du déplacement. Sous cette forme, elle constitue l'équation du mouvement qui dans un formalisme tensoriel s'exprime par:

$$G^*\partial^2 U_i/\partial X_j^2 + (B^* + G^*/3)\ \partial^2 U_j/\partial X_j \partial X_i = \rho\partial^2 U_i/\partial t^2 \qquad \text{(II-5)}$$

Cette même équation s'écrit aussi sous forme vectorielle:

$$G^*\ \Delta\vec{U} + (B^* + G^*/3)\ \text{Grad Div}(\vec{U}) = \rho\partial^2\vec{U}/\partial t^2 \qquad \text{(II-6)}$$

Δ étant le Laplacien vecteur.

II-3-b Solutions de l'équation du mouvement

Il s'agit de résoudre l'équation différentielle II-5. Le nombre de solutions est infini, tant que les conditions aux limites ne sont pas imposées. Une fois ces conditions définies, nous pouvons procéder de différentes façons. La plus usuelle consiste à utiliser le principe de Helmholtz, c'est-à-dire à décomposer le déplacement en 2 parties, une dont le rotationnel est nul, l'autre dont la divergence est nulle. Mais, nous utiliserons une approche plus physique qui consiste à supposer connue la forme de la solution générale, et à en calculer les différents coefficients. Nous supposerons donc, que la réponse à l'application d'une contrainte périodique (piston plan) est elle aussi périodique, et correspond à une onde plane progressive amortie. Une telle onde, dans un milieu infini ($\vec{U} = 0$ pour $\vec{X} = \infty$ et $\vec{U} = U_o \vec{d} \exp(i\omega t)$ en $\vec{X} = 0$), s'écrit sous la forme:

$$\vec{U}_o = \underbrace{U_o \exp(-a\vec{X}.\vec{p})}_{U} \vec{d} \exp(i(\omega t - \underbrace{k\vec{X}.\vec{p}}_{\phi})) \qquad \text{(II-7)}$$

avec U_o: amplitude initiale des oscillations

a : atténuation, soit l'inverse de la distance que l'onde doit parcourir pour que son amplitude diminue de "e"

$\vec{X}$: vecteur position de la particule déplacée

$\vec{p}$: vecteur unitaire indiquant la direction de propagation

$\vec{d}$: vecteur unitaire donnant la direction du mouvement

ω : pulsation ($2\pi f$, f fréquence)

k : nombre d'onde ($2\pi/\lambda$, λ longueur d'onde)

U : amplitude de l'onde au point $\vec{X}$

ϕ : déphasage de l'onde au point $\vec{X}$

En utilisant cette solution pour le déplacement et en posant que $\vec{p}$ et $\vec{d}$ sont indépendants l'un de l'autre et indépendants des coordonnées d'espace, l'équation II-5 devient:

$$\{G^*(ia - k)^2 - \rho\omega^2\}\vec{d} + (B^* + G^*/3)(ia - k)^2(\vec{p}.\vec{d})\vec{p} = 0 \quad \text{(II-8)}$$

Les solutions non triviales de cette équation seront obtenues pour $\vec{d} = \mp \vec{p}$ ou $\vec{d}.\vec{p} = 0$

a **Onde longitudinale**

Si $\vec{d} = \mp \vec{p}$, le mouvement est parallèle à la direction de propagation. L'onde est dite longitudinale. Comme le montre la figure II-2, une onde plane longitudinale correspond à la modulation de la distance séparant les plans perpendiculaires à la direction de propagation. L'onde longitudinale correspond donc à une variation locale de densité. C'est une onde de compression.

Si $\vec{d} = \mp \vec{p}$, l'équation (II-7) se simplifie:

$$(ia-k)^2 = \omega^2\rho/(B^* + 4G^*/3)$$

Ainsi en supposant que la loi de dispersion est donnée par $k = \omega/v$, et en identifiant les parties réelle et imaginaire nous obtenons:

$$B' + 4G'/3 = L' = \rho v_L^2 (1-(a_L v_L/\omega)^2)/(1 + (a_L v_L/\omega)^2)^2 \quad \text{(II-9)}$$

et

$$B'' + 4G''/3 = L'' = (2a_L v_L^3\rho/\omega)/(1 + (a_L v_L/\omega)^2)^2 \quad \text{(II-10)}$$

L'indice L de la vitesse et de l'atténuation indique qu'il s'agit d'une onde longitudinale. $L = L' + iL''$ est le module dynamique longitudinal. C'est lui qui définit les caractéristiques de propagation d'une onde sonore longitudinale. Il comprend une composante de compression et une composante de cisaillement.

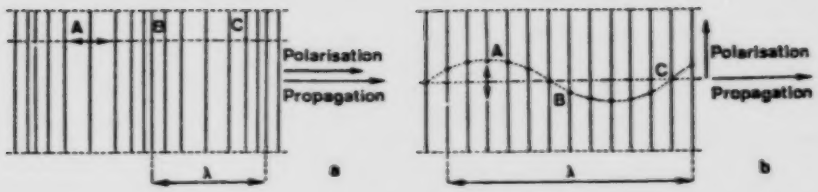


Fig. II-2: Ondes élastiques dans un milieu isotrope illimité.

a) Onde longitudinale: polarisation et vecteur d'onde sont parallèles. Les particules A, B, C oscillent suivant une même droite. L'onde apparaît, à un instant donné, comme une succession de compressions et de dilatations.

b) Onde transversale: polarisation et vecteur d'onde sont perpendiculaires. Les particules A, B, C oscillent de part et d'autre de la droite sur laquelle elles sont situées en l'absence d'onde. Les plans perpendiculaires au vecteur d'onde glissent les uns par rapport aux autres en conservant leurs distances.

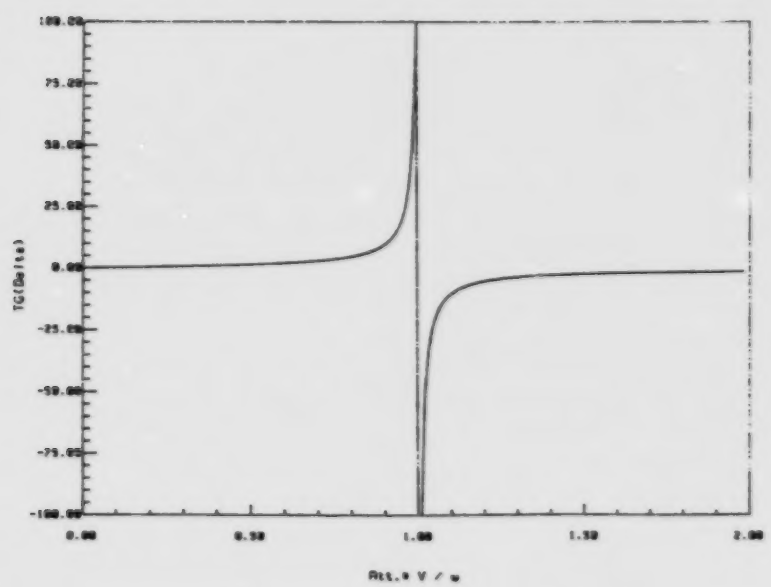


Fig. II-3: Variation de tg(δ) = C"/C' en fonction de l'atténuation par longueur d'onde (αv/ω)

β **Onde transversale**

Si $\vec{d}.\vec{p} = 0$, les directions du mouvement et de la propagation sont perpendiculaires: l'onde est dite transversale ou de cisaillement. Elle correspond à un glissement des plans de particules les uns par rapport aux autres (Fig. II-2) mais n'introduit pas de variation de densité.

Si $\vec{d}.\vec{p} = 0$, l'équation (II-7) se simplifie:

$$(ia - k)^2 = \omega^2 \rho / G^*$$

En procédant comme ci-dessus:

$$G' = \rho v_t^2 \, (1 - (a_t v_t/\omega)^2)/(1 + (a_t v_t/\omega)^2)^2 \qquad \text{(II-11)}$$

et

$$G'' = (2 \, v_t^3 \, a_t \rho \, /(1 + (a_t v_t/\omega)^2)^2 \qquad \text{(II-12)}$$

L'indice t de la vitesse et de l'atténuation indique qu'il s'agit d'une onde transversale. Le module mesuré est le module dynamique de cisaillement $G^* = G' + iG''$.

Ce qui précède montre comment la mesure de l'atténuation et de la vitesse du son permet d'accéder à l'ensemble complet des modules dynamiques qui décrivent la réponse mécanique du matériau.

II-3-c Etude des expressions des modules élastiques en fonction de l'atténuation par longueur d'onde

Les équations II-9 à II-12 ont la même forme et font intervenir l'atténuation par longueur d'onde ($a\lambda$). Nous allons étudier leur expression en fonction de ce facteur. Pour faciliter la discussion, posons:

$$G^* = L^* = C^* \qquad \text{et} \qquad av/\omega = a_L v_L/\omega = a_t v_t/\omega$$

Ainsi nous avons:

$$C' = \rho v^2 (1 - (av/\omega)^2)/(1 + (av/\omega)^2)^2$$

et

$$C'' = (2\rho v^3 a/\omega)/(1 + (av/\omega)^2)^2$$

La figure II-3 montre la variation de la variable réduite C''/C' en fonction de av/ω. Rappelons que $C''/C' = tg\delta$ et représente le déphasage entre la contrainte et la déformation. La valeur de av/ω permet de distinguer différents régimes:

$\underline{a\lambda = 0}$

$tg\delta = 0$ $\qquad C' = \rho v^2$ $\qquad C'' = 0$

La contrainte et la déformation sont parfaitement en phase, il n'y a aucune perte d'énergie, le matériau est parfaitement élastique.

$\underline{a\lambda \ll 1}$

$tg\delta = 2a\lambda$ $\qquad C' = \rho v^2$ $\qquad C'' = \rho 2av^3/w = 2\,C'\,a\lambda$

Le déphasage entre la contrainte et la déformation est très faible, la partie réelle du module est beaucoup plus grande que la partie imaginaire. Le régime est quasi-élastique, les pertes sont quasiment nulles. Négliger $a\lambda$ devant 1 est une approximation intéressante qui permet de simplifier les expressions des modules. L'erreur occasionnée par cette simplification est négligeable (1 ou 2%) si $a\lambda < 0{,}007$ (pour $f = \omega/2\pi = 1$MHz et $v = 1$ km/s ceci correspond à une atténuation de 45 dB/cm).

$\underline{a\lambda \to 1}$

$tg\delta = \infty \qquad C' = 0 \qquad C'' = av/2$

Toute l'énergie nécessaire à la déformation est perdue. Cette condition est vérifiée par les liquides visqueux parfaits régis par la loi de Newton, car dans ce cas

$C = i\omega\eta$ $\quad \eta$ étant la viscosité

$C' = 0$ et $G'' = \omega\eta_c = a_t v_t/2$

$M' = 0$ et $M'' = \omega(\eta_p + 4\eta_c/3) = a_L v_L/2$

$\underline{a\lambda > 1}$

$tg\delta < 0 \qquad C' < 0$

L'onde est évanescente.

II-4 MONTAGE EXPERIMENTAL

De la recherche bibliographique, il est ressorti que les ultrasons pourraient être un outil puissant pour l'étude des polymères. Nous avons donc conçu et réalisé un montage expérimental qui permet d'utiliser cette technique. Dans ce qui suit, nous poserons d'abord le problè-

me de façon générale ce qui nous permettra d'établir un cahier des charges, puis nous décrirons avec plus de détails chacun des éléments qui constituent l'expérience que nous avons montée.

II-4-a Cahier des charges

Une série de mesures exploratoires et l'étude de la bibliographie nous ont permis de cerner les difficultés associées aux expériences ultrasonores dans les polymères. Nous allons les expliciter en distinguant les problèmes qui résultent des propriétés spécifiques des polymères de ceux inhérents à la technique de mesure.

Commençons par ce qui concerne le matériau. En ce qui a trait aux conditions expérimentales (température, pression), notre objectif était double. Premièrement, nous voulions nous donner la possibilité d'atteindre les régimes où l'intérêt est plus fondamental. Deuxièmement, nous désirions que l'expérience puisse reproduire le plus fidèlement possible certaines conditions de mise en oeuvre. Par exemple pour un polyéthylène, la zone d'intérêt pour la mise en oeuvre se situe entre 20 et 200°C alors qu'au point de vue fondamental, il est intéressant d'atteindre la région de la transition vitreuse qui se trouve à -120°C. Ainsi, l'expérience devait permettre de couvrir une plage de température très étendue. De plus, les propriétés des polymères étant intimement reliées à leur histoire thermique, il était nécessaire de pouvoir définir et contrôler cette histoire de façon reproductible et avec une bonne précision. Notons aussi que les polymères sont de très mauvais conducteurs thermiques, ce qui augmente les difficultés expérimentales.

Pour ce qui est de la méthode ultrasonore, les problèmes sont aussi multiples. D'abord, nous voulions construire un instrument pratique et facile à utiliser. Il fallait en particulier qu'il puisse accepter tous les types de polymères et que les échantillons puissent être changés facilement. Ceci évidemment soulevait le problème du couplage de l'onde sonore avec le matériau; couplage qui doit être bien défini, fiable et reproductible.

Egalement, dans la mesure du possible, il apparaissait intéressant de pouvoir étudier les deux modes de propagation (longitudinal et transversal), à différentes fréquences. Pour éviter les ambiguïtés quant à l'interprétation des effets de la pression, il fallait que la direction de propagation du son soit aussi la direction d'application de la pression.

A ces problèmes de conception mécanique venaient s'ajouter ceux de la détection du signal. En effet, les caractéristiques de propagation varient beaucoup et rapidement avec l'état du polymère: par exemple pour le polystyrène (PS), lors du passage de l'état solide à l'état visqueux, la vitesse diminue de moitié, alors que l'atténuation passe de quelques dB/cm à plus de 80dB/cm. A cela venait s'ajouter le fait que nous devons mesurer des valeurs absolues pour pouvoir calculer les modules élastiques. Ainsi, la technique de détection devait satisfaire de sévères critères de précision et de sensibilité, tout en ayant une très grande plage dynamique.

Enfin, pour obtenir les valeurs absolues d'atténuation et de vitesse, il faut connaître l'épaisseur de l'échantillon, et pour calculer les modules, il faut la densité du matériau. Ces paramètres peuvent être évalués. Mais les mesurer en même temps que les caractéristiques de propagation de l'onde diminue l'erreur, et surtout permet de recaler sans aucune ambiguïté, les mesures acoustiques sur l'état thermodynamique du matériau (mesure du volume spécifique). C'est pourquoi, il était important de pouvoir effectuer simultanément et in situ les mesures ultrasonores et la mesure du volume spécifique qui est couramment utilisée dans l'étude des polymères. C'était la meilleure façon d'assurer la crédibilité de notre technique et un moyen de faciliter l'interprétation des résultats.

II-4-b Cellule de mesure

Les problèmes qui viennent d'être exposés, nous ont amenés à concevoir la cellule de mesure illustrée par la figure II-4. Son principe est le suivant: l'échantillon est confiné (gobelet) entre deux cy-

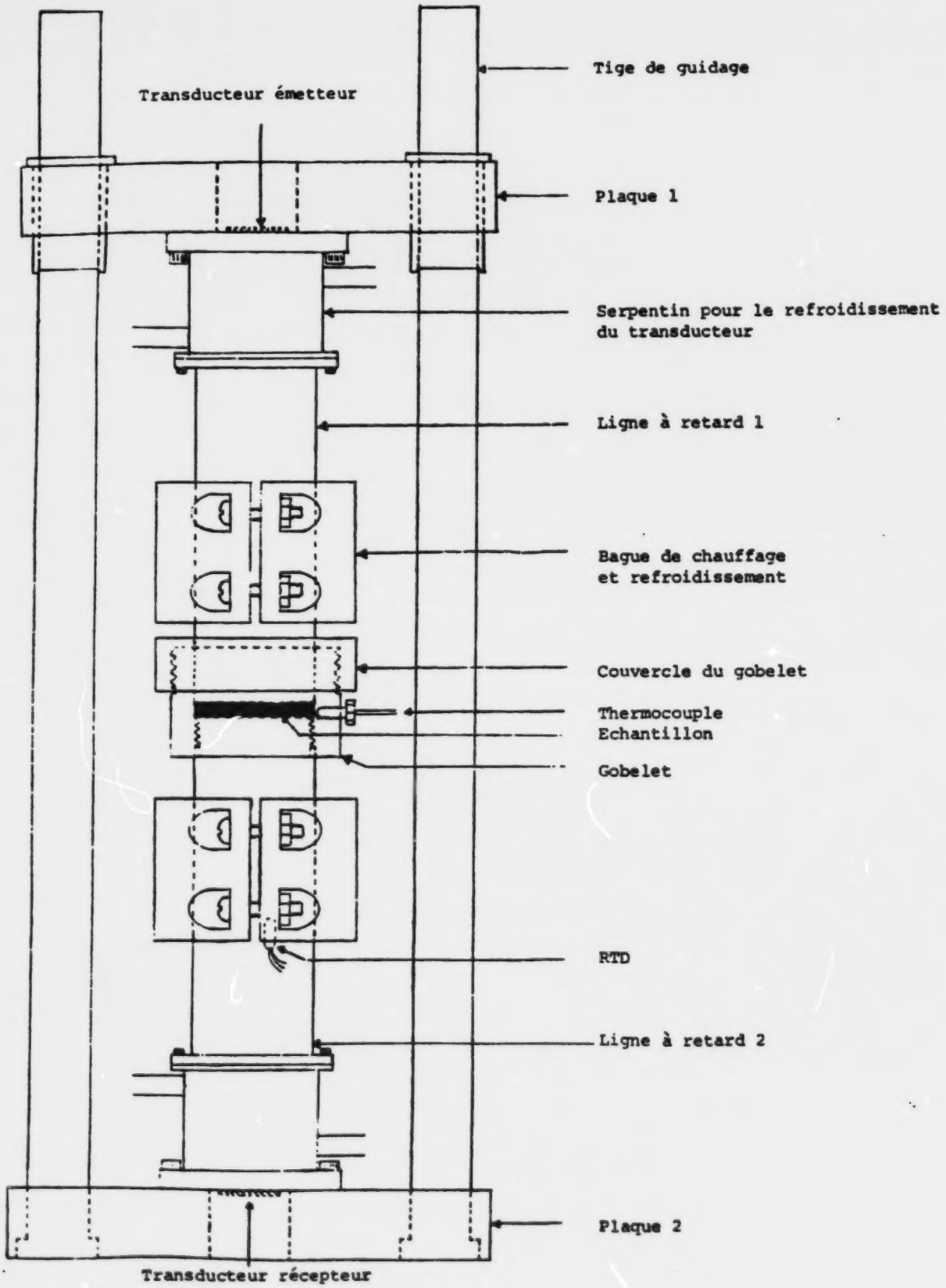


Fig. II-4: Schéma de la cellule de mesure

lindres (lignes à retard) qui sont maintenus alignés (tiges de guidage) mais dont l'un est libre de se déplacer par rapport à l'autre. Sur chacun des cylindres est fixé une bague permettant le contrôle de la température. Les transducteurs émetteur et récepteur sont collés aux extrémités libres de chaque cylindre. Ainsi, le son va de l'un à l'autre en traversant d'abord le cylindre 1, puis l'échantillon et le cylindre 2. L'ensemble est placé entre les plateaux d'une presse hydraulique, ce qui permet des mesures à des pressions allant jusqu'à 2 kbars.

Si le principe est assez simple, les problèmes à résoudre (matériau, mécanique, thermique, acoustique) ont été nombreux et dans ce qui suit nous décrirons plus en détails les principaux éléments de cet appareillage.

a Matériaux de construction

Les lignes à retard constituent les éléments clé de la structure: elles servent à transmettre à l'échantillon à la fois le son, la pression et la température. Nous avons donc choisi le matériau qui satisfaisait au mieux les critères de tenue mécanique, de conduction thermique et d'acoustique.

Au point de vue de la tenue mécanique, le montage doit résister, sans flamber, à des pressions atteignant 2 kbars. Il faut donc que la structure soit assez rigide pour assurer l'alignement et le parallélisme nécessaire à une bonne transmission sonore et que les déformations demeurent inférieures aux limites élastiques du matériau. Evidemment, les dimensions doivent rester compatibles avec les critères concernant les conductions thermique et ultrasonore.

Pour ce qui est de l'aspect thermique, les données du problème étaient les suivantes. D'une part, il fallait que le transfert thermique vers l'échantillon soit le meilleur possible pour minimiser le temps de réponse et les gradients thermiques. D'autre part, les lignes à retard devaient permettre d'isoler la zone où la température est contrôlée

(échantillon) du reste du montage et en particulier des transducteurs. Elles devaient donc présenter des caractéristiques de conduction thermique qui permettent une bonne régulation de la température (-150 à 300°C) avec des puissances de chauffage et de refroidissement maintenues à des valeurs acceptables (kW).

Enfin, pour répondre aux critères acoustiques, le matériau devait permettre une bonne transmission du son dans une gamme de fréquence allant jusqu'à 20 MHz.

Nous avons examiné un grand nombre de matériaux. En procédant par élimination, il nous est apparu que, parmi les matériaux usuels (aluminium, cuivre, laiton, verre, céramique), certains aciers répondaient de façon satisfaisante à tous nos critères. En fin de compte, nous avons sélectionné un acier de type AISI-C-1144. C'est un acier de haute tenue mécanique (E=200GPa), dont les caractéristiques restent constantes dans les domaines de température et de pression où nous travaillons (contrairement à l'aluminium dont le module de Young diminue de moitié entre 20 et 200°C). Le coefficient de conductivité thermique de ce matériau (K = 0,6 Wcm/°C) permet, grâce à un choix judicieux de la géométrie de la cellule, de définir à la fois des conditions de conduction (vers l'échantillon) et d'isolation (vers le bâti) satisfaisantes. Enfin, nous avons choisi cet acier en raison de sa structure de grains fins qui a pour effet de reporter vers les hautes fréquences (≈ 20 MHz) le régime où l'atténuation par la diffusion des grains devient importante (2 à 3 dB/cm).

β **Conception et dessin final**

Après avoir défini la géométrie et le choix du matériau, nous avons calculé les dimensions critiques. Ainsi, nous avons précisé le dessin final du montage qui, en fait, résulte d'un ensemble de compromis qui satisfont au mieux les critères de la résistance des matériaux, des conductions thermique et acoustique.

Les dimensions (longueur et diamètre) des lignes à retard, considérées comme des poutres semi-encastrées, ont été calculées pour résister au flambage. Les problèmes de conduction thermique ont été les plus délicats à résoudre. Pour y arriver, nous avons eu recours à une simulation numérique par ordinateur.

Ainsi, nous en sommes venus à concevoir un système où l'extrémité encastrée de chaque cylindre est maintenue à température constante par une circulation d'eau alors que l'extrémité libre porte le dispositif de chauffage et de refroidissement. Ce dispositif, illustré à la figure II-5, est constitué de deux demi-bagues de laiton en très bon contact thermique avec la ligne à retard. Dans chaque bague, sont insérées quatre cartouches chauffantes dont la puissance (4 X 150W) a été calculée de façon à permettre une montée rapide (10 minutes) à 300°C. Par ailleurs, une canalisation a été usinée directement dans la bague et calculée pour permettre le refroidissement jusqu'à -150°C par circulation d'azote liquide.

La simulation numérique du transfert de chaleur dans la cellule de mesure a permis de choisir la distance séparant l'échantillon et les bagues. Le but étant d'avoir le gradient minimum dans l'échantillon, il fallait que les lignes de flux thermique soient le plus près possible de la normale à la face libre de la ligne à retard, de façon à ce que cette face qui est en contact avec l'échantillon soit isotherme ($\mp$ 1%). Ainsi, la mise en température de l'échantillon qui se présente comme un disque se fait de façon symétrique à partir des grandes faces et se trouve optimisée. Finalement, un enroulement isolant en amiante et laine de verre permet l'isolation thermique du montage face au milieu ambiant.

Pour ce qui est de la propagation du son, nous avions avant tout à diminuer la distance de parcours (longueur des lignes à retard), ce que nous avons fait à l'intérieur des limites imposées surtout par les contingences thermiques. Toutefois, nous devions également veiller à ce que les conditions de propagation se rapprochent de celles d'un

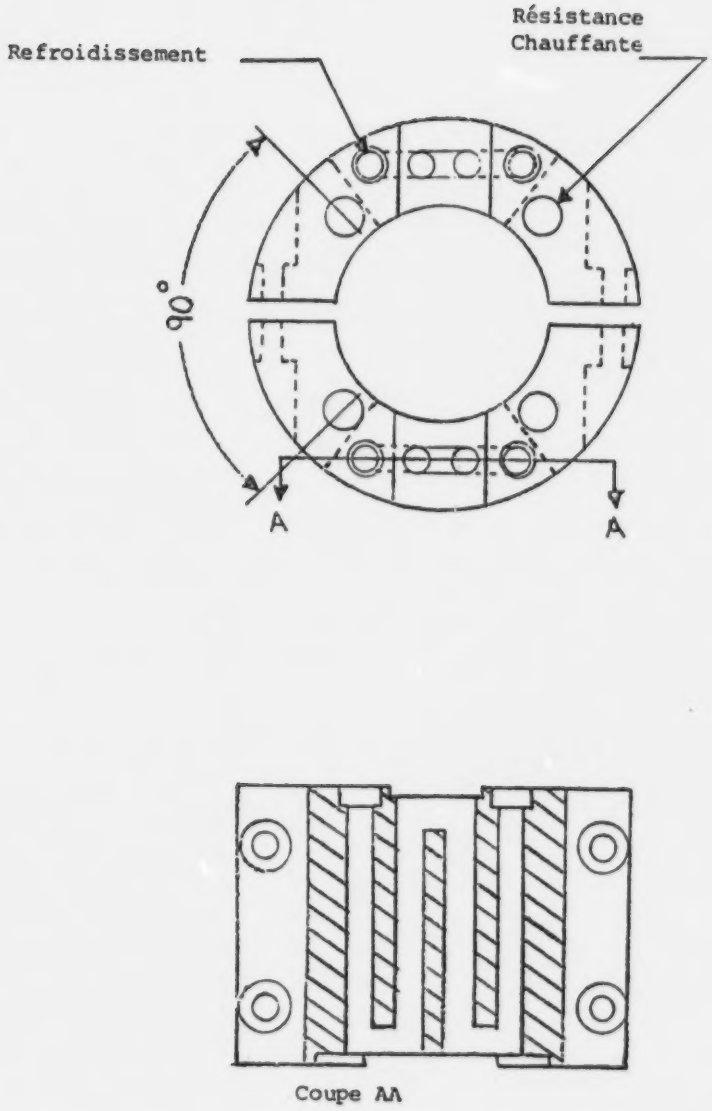


Fig. II-5: Schéma des bagues de chauffage et de refroidissement

milieu infini. En effet, comme les transducteurs ont un diamètre fini, le faisceau acoustique est diffracté (Huygens-Fresnel), ce qui conduit à des réflexions multiples sur les parois des lignes à retard et donc à des échos parasites qui s'ajoutent avec des relations de phases quelconques et rendent le signal détecté aussi quelconque (Fig. II-6). Pour résoudre ce problème, nous avons usiné des rainures sur la paroi des lignes à retard. Ces rainures ont une profondeur de 3 mm; elles sont donc de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde ($\lambda = v/f = 6$ km/s / 2 MHz). Elles forment deux pas de vis de sens opposé sur chacune des lignes et réfléchissent le son dans des directions très différentes diminuant de façon notable la partie de ces ondes qui atteindra le transducteur récepteur (Fig II-6).

Ces considérations nous ont conduit aux dimensions suivantes:

Lignes à retard (deux identiques)
- matériau; acier AISI-C-1144
- longueur: 16 cm
- diamètre: 3,5 cm

Bagues de chauffage et de refroidissement (deux identiques)
- matériau: laiton
- longueur: 4 cm
- puissance: 600 W

γ **Porte-échantillon**

L'autre élément important est le gobelet. Il maintient le polymère entre les lignes à retard et fixe la section de l'échantillon. La ligne à retard 1 coulisse dans le gobelet de façon à compenser les variations de volume de l'échantillon. Ainsi, l'échantillon peut être moulé directement dans la cellule de mesure et subir toute l'histoire thermodynamique in situ.

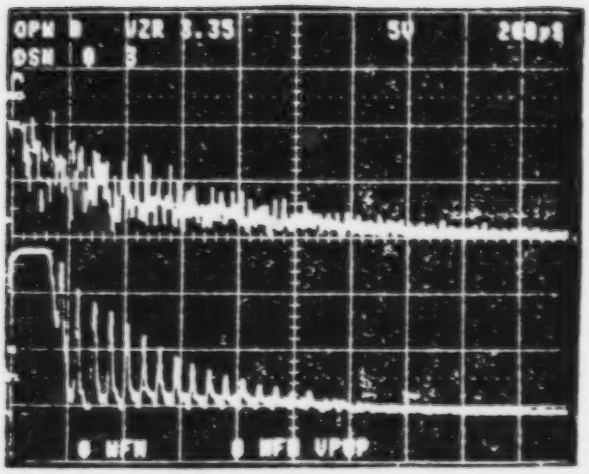


Fig. II-6: Photo du signal ayant traversé des tiges d'acier avec (bas) ou sans (haut) rainure.

L'étanchéité entre la ligne 1 et le gobelet est réalisée par un joint fait d'un ressort hélicoïdal maintenu dans un U de teflon (Fig. II-7). Au départ, le ressort assure un bon contact entre le joint et les parois qui l'entourent. Ainsi, le polymère fondu entre à l'intérieur du joint et, plus la pression augmente, plus le polymère plaque le joint contre le gobelet et la ligne à retard, assurant une parfaite étanchéité. Le couvercle vissé évite que le joint remonte.

L'étanchéité de la partie inférieure n'est pas réalisée de la même façon car le gobelet est vissé sur la ligne à retard 2. Aussi, nous pouvons facilement comprimer un joint torique de viton, entre l'épaulement du gobelet et le haut de la ligne. Lorsque la pression est appliquée, à cause du jeu des filets, le joint est encore plus écrasé, l'étanchéité est donc toujours parfaite.

Le viton et le teflon ont été choisis car ils résistent à des températures élevées, de l'ordre de 300°C.

Remarquons que le porte-échantillon est fait de telle façon que toute variation de volume se résume à une variation d'épaisseur de l'échantillon. Comme il n'y a aucune fuite, au cours d'une expérience, la masse de l'échantillon reste constante. Ainsi, connaissant l'épaisseur de l'échantillon, il suffira de peser la matière introduite dans le porte-échantillon pour déduire la densité ou le volume spécifique du polymère.

6 Mesure de l'épaisseur de l'échantillon

Les variations de volume de l'échantillon se traduisent par une variation de l'épaisseur et un déplacement de la ligne à retard 1. Cette ligne est solidaire de la plaque 1 (Fig. II-4). Ainsi, en mesurant le déplacement de cette plaque et en soustrayant la contribution des lignes à retard, nous aurons la variation d'épaisseur de l'échantillon. Une mesure de référence sans échantillon permet de connaître l'épaisseur exacte de la pastille de polymère.

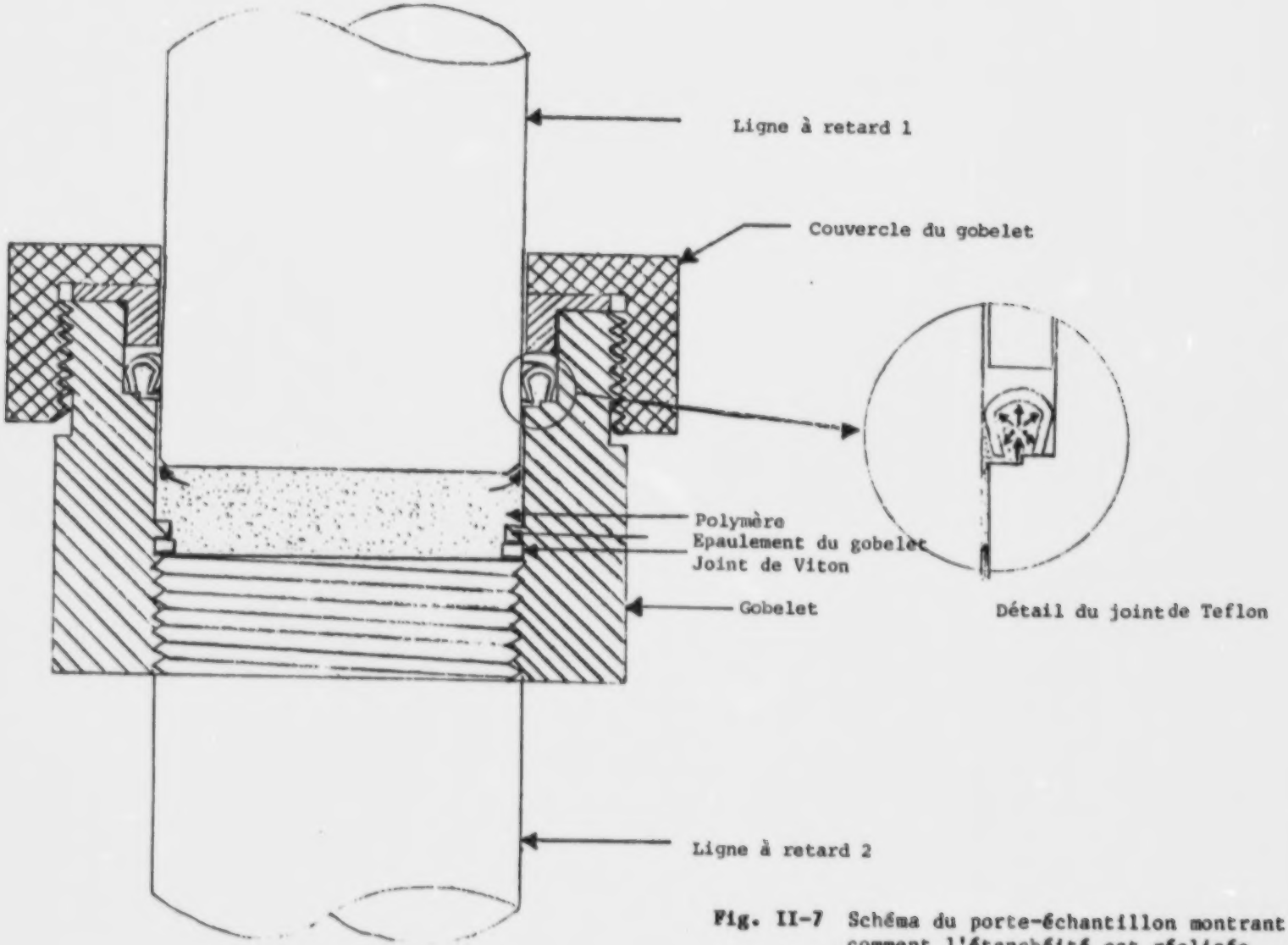


Fig. II-7 Schéma du porte-échantillon montrant comment l'étanchéité est réalisée

Le capteur de déplacement est un LVDT (Linear Voltage Differential Transformer, SELAB SE 375 DC/DC). C'est un dispositif électromagnétique dont la tension de sortie est proportionnelle au déplacement d'un noyau magnétique. La course du noyau est de 1 cm. La précision de la lecture est de ∓ 2 µm.

Nous avons étalonné les lignes à retard en fonction de la pression et de la température, pour les différents taux de chauffage que nous utilisons. Ces mesures préliminaires doivent être très précises car toute erreur sur la longueur des lignes à retard est entièrement reportée sur l'épaisseur de l'échantillon. Or, la hauteur des lignes est de 30 cm alors que celle de l'échantillon est de l'ordre de 0,5 cm. C'est pourquoi, une précision de ∓ 0,7% sur la mesure de longueur des lignes à retard conduit à une erreur maximum de ∓ 40 µm sur l'épaisseur de l'échantillon soit ∓ 1% en valeur absolue. L'erreur sur la valeur relative de l'épaisseur est de ∓ 0,1%.

ε Transducteurs

Les transducteurs définissent le mode de l'onde et sa fréquence car ils vibrent selon leurs modes propres. Comme le montage a une symétrie cylindrique, nous avons opté pour des pastilles de forme circulaire, recouvertes d'un dépôt chrome-or formant les deux électrodes qui sont disposées coaxialement. Le diamètre des transducteurs est de 1,9 cm.

Le collage du transducteur est très important, il ne faut pas qu'il évolue au cours de l'expérience. Il est représenté sur la figure II-8. Un trou aménagé dans les plaques du haut et du bas permet le collage du transducteur sur le piston à l'aide du couplant approprié (huile ou salol). Une pastille de laiton, soudée au brin central d'un cable coaxial semi-rigide, fait le contact avec la section efficace du transducteur (section centrale). Une lame à ressort, vissée dans la plaque, compresse le tout à travers une rondelle de fibre de verre qui sert d'isolant électrique. La mise à la masse électrique est assurée par la

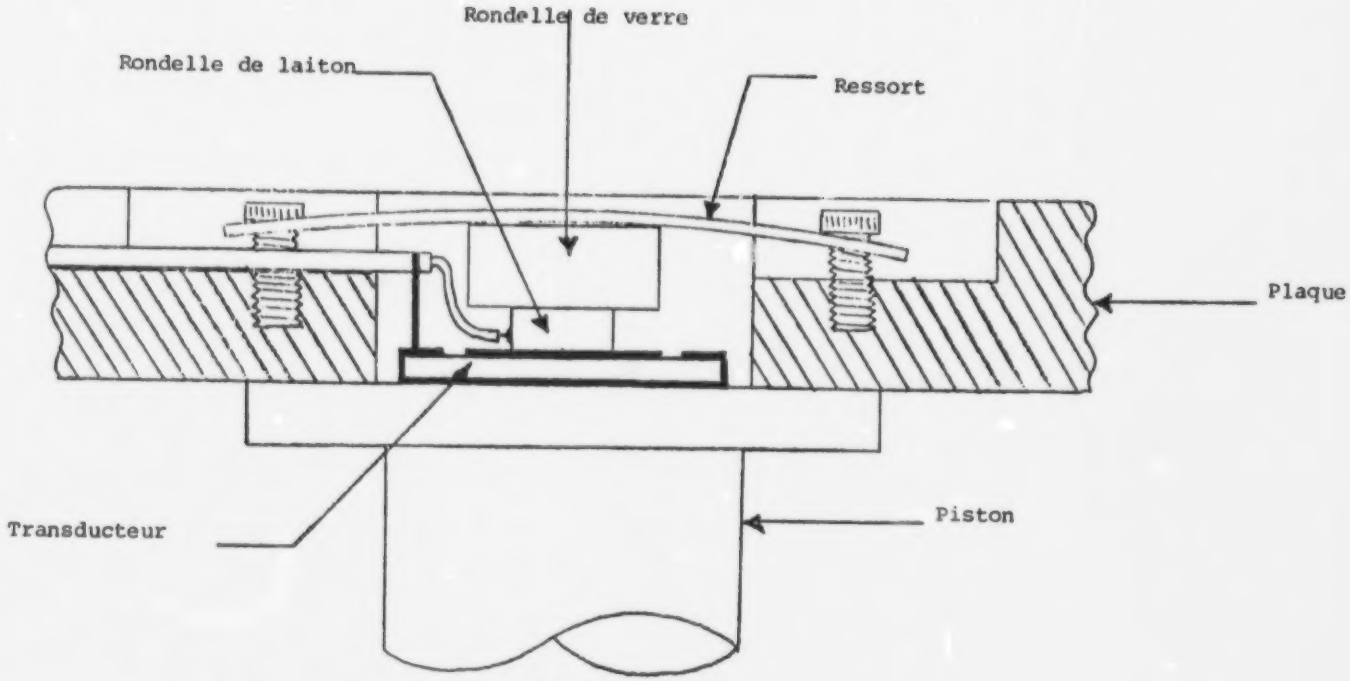


Fig. II-8 Schéma montrant le montage du transducteur.

gaine du câble semi-rigide qui est en contact direct avec l'électrode du transducteur.

Le critère de choix de la substance piézoélectrique a été l'efficacité d'émission et de réception du mode désiré. Pour les ondes longitudinales nous prenons du niobate de lithium et pour les ondes transversale du quartz.

II-4-c Contrôle de l'histoire thermodynamique

Nous avons vu que l'histoire thermodynamique est un paramètre très important, qui influence beaucoup les propriétés des polymères. Il faut donc la contrôler avec précision. Dans cette partie, nous allons décrire comment nous contrôlons la température et la pression.

α Température

Pour mesurer la température de l'échantillon, idéalement nous devrions mettre un thermocouple en contact avec le polymère. Mais, c'est impossible car, nous devons enlever le thermocouple chaque fois que nous changeons d'échantillon, et nous aurions des problèmes de fuites. Nous avons donc opté pour la solution présentée sur la figure II-4. Il s'agit d'un thermocouple type chromel-alumel soudé dans une vis d'acier. Cette vis s'insère dans le gobelet de façon à ce que la jonction du thermocouple soit le plus près possible du polymère. La soudure à l'argent assure un contact thermique constant. La vis enduite de pâte d'argent s'appuie parfaitement au fond du trou fileté maintenant un contact facilement reproductible.

Par simulation numérique, nous avons vérifié qu'en gardant un taux de chauffage inférieur à 2°C/min., le gradient de température ne dépasse pas ∓ 1,5°C et l'écart entre la température mesurée et la température minimum à l'intérieur de l'échantillon est aussi de ∓ 1,5°C. Pour vérifier ces résultats, nous avons fait des expériences en augmentant et en diminuant la température de 2°C/min. Dans la zone où l'état

structural du matériau est défini par les conditions thermodynamiques, la température des accidents varie au maximum de 2°C selon que nous chauffons ou que nous refroidissons. Ce résultat confirme que la température mesurée est très proche de la température moyenne de l'échantillon et que lors de variations de température de 2°C/min le gradient thermique dans l'échantillon est faible. La précision sur la mesure de température est de ∓ 1°C.

Voyons maintenant comment nous contrôlons et enregistrons la température. Le dispositif que nous utilisons (Fig. II-9) permet de faire varier la température de ∓ 0,5 à ∓ 40°C/min., et de la maintenir stable à ∓ 0,2°C.

Le système comprend un contrôleur "Proportionnel, Intégral, Différentiel" (PID) dont la puissance de sortie est réglée par une diode triac. A la fois le contrôleur et le triac sont commandés par l'ordinateur. Ceci permet d'atteindre une température de consigne avec une vitesse donnée.

Le contrôle de la température s'effectue à partir d'une résistance de platine (RTD) placée directement dans les bagues (Fig. II-4), alors que la mesure de la température de l'échantillon se fait par un thermocouple qui est dans le gobelet.

β **Pression**

La pression est appliquée grâce à une presse hydraulique Carver de 25 tonnes dans laquelle est placé le montage. Pour mesurer la pression, nous avons collé 4 jauges de contraintes sur les piliers de la presse. Ces jauges qui sont des enroulements de fils, sont branchées dans un pont de Wheastone. Lorsque la pression varie, les dimensions des fils et donc leur résistance chargent; le pont est déséquilibré et une tension proportionnelle à la variation de pression est mesurée. Un module de conditionnement (MOJA), qui a été mis au point à l'IGM, fournit la tension d'excitation du pont, amplifie, filtre la sortie et per-

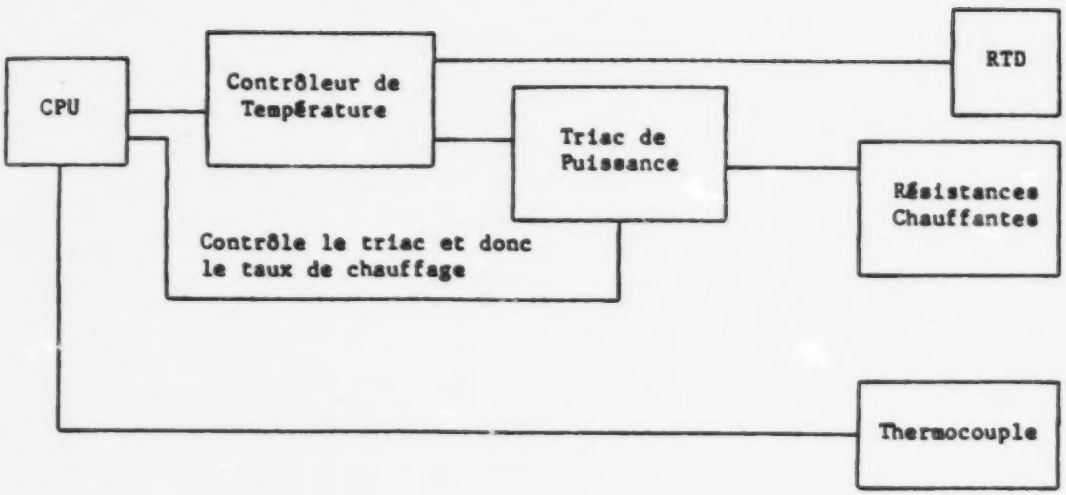


Fig. II-9: Schéma du dispositif qui contrôle et enregistre la température

met d'équilibrer le pont. Les jauges ont été étalonnées avec des cellules de charge.

Le contrôle de la pression est assuré par un système de pompes hydrauliques et de fuites calibrées. Ce dispositif permet d'appliquer les forces requises pour imposer une pression de 2 kbars à l'échantillon. D'autre part, l'appareillage permet de maintenir la pression à une valeur stable voisine ($\mp$ 15 bars) de la valeur de consigne, ceci malgré la contraction ou la dilatation auxquelles est soumis l'échantillon à l'occasion du refroidissement ou du chauffage.

II-4-d Circuit radio-fréquence

Notre but était de concevoir un système qui offre une très large plage dynamique. La figure II-10 montre le schéma global du circuit RF. Il se décompose en trois parties: l'émission, l'amplification et la détection des ondes ultrasonores.

a **Emission**

Une onde sinusoïdale, continue, basse puissance et de fréquence correspondant à la fréquence de résonance des transducteurs, est divisée en deux par un coupleur directionnel. Le signal est dirigé à la fois vers le détecteur homodyne, dont nous parlerons plus tard, et vers un amplificateur de puissance qui comprend aussi un système de modulation permettant de transformer le signal en une impulsion dont la largeur et le taux de répétition sont choisis.

L'amplificateur produit une impulsion de haute énergie, de même fréquence que celle de l'onde initiale. Un atténuateur de 3dB, d'une part sert de protection en cas de réflexion totale et d'autre part découple le générateur du circuit. De plus, un circuit éliminant les signaux inférieurs à 20 V crête-à-crête, filtre tout ce qui pourrait revenir vers l'amplificateur suite à une mauvaise adaptation d'impédance à l'entrée d'un autre appareil. L'amplificateur est utilisé à pleine

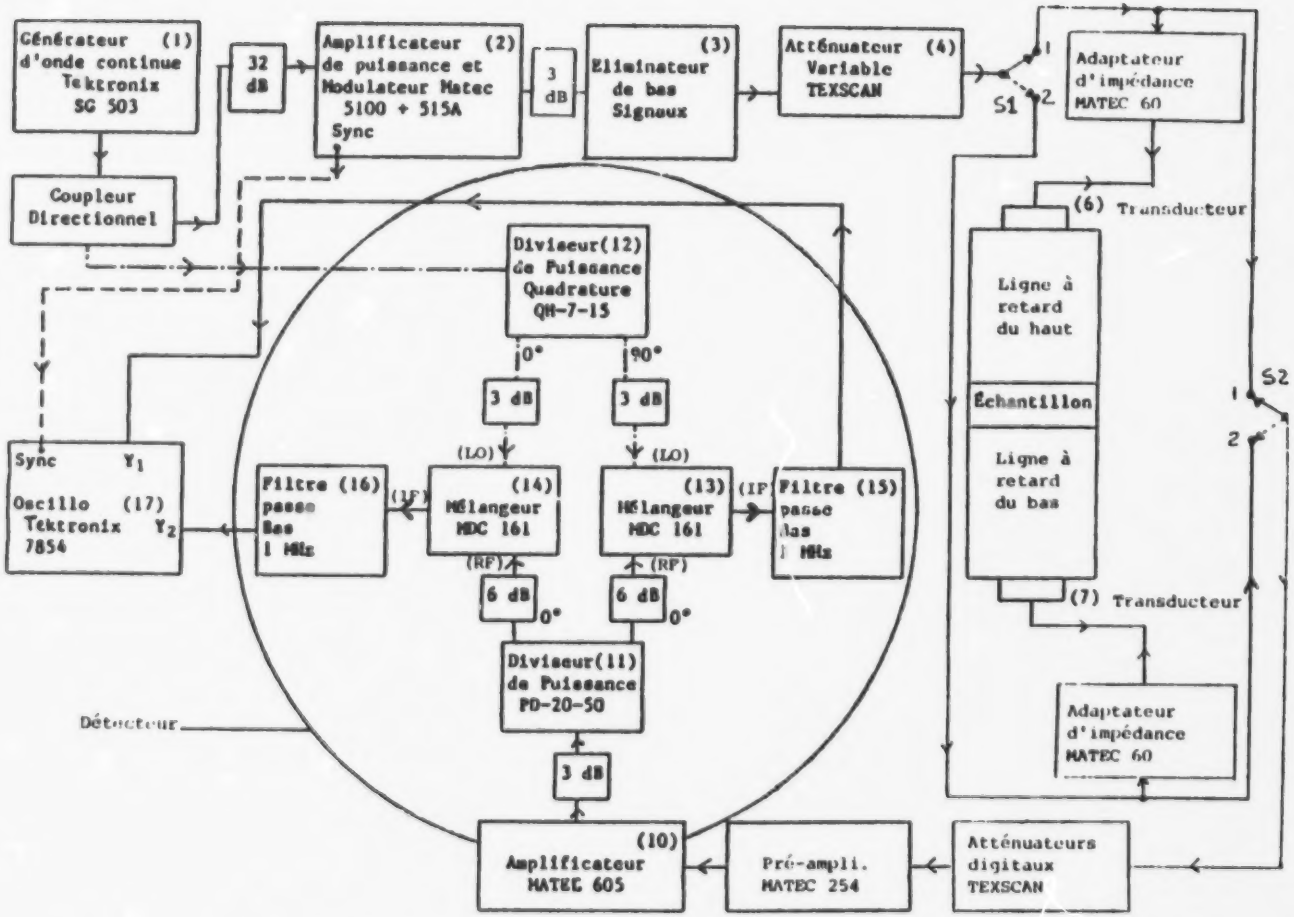


Fig. II-10 Schéma du circuit radio-fréquence

puissance et un atténuateur manuel, variable, permet de définir l'amplitude d'émission du transducteur émetteur. L'interrupteur (S1) permet de choisir le transducteur d'émission. L'adaptateur d'impédance a pour but de maximiser le transfert d'énergie de la source au transducteur.

β Amplification

Grâce à l'interrupteur (S2) nous choisissons le transducteur récepteur, qui est aussi couplé à une boîte d'impédance. Les interrupteurs sont programmables, et permettent de travailler en transmission ou en réflexion et de passer d'un mode à l'autre en cours d'expérience. Deux atténuateurs variables, programmables, couvrant 126 dB, permettent de rester dans la plage linéaire du détecteur homodyne au cours d'une expérience. Ils définissent la plage dynamique du système de détection. Un préampli qui comprend 3 étages de 13 dB offre une possibilité supplémentaire d'adaptation aux grandes variations d'atténuation des polymères.

γ Détection homodyne

Dans le processus de détection homodyne, le signal est analysé en référence à la phase et à l'amplitude du signal initial. Dans notre application, l'oscillateur local, qui sert de référence, est le générateur d'onde continue.

Le circuit repose sur l'utilisation de mélangeurs; c'est-à-dire de composants électroniques non-linéaires dont les caractéristiques sont de la forme:

$$V = a + bI + cI^2 + \ldots$$

Ainsi, en ajoutant le signal de référence $A_r \sin(\omega t)$ et le signal à caractériser $A\sin(\omega t + \phi)$ la sortie du mélangeur est de la forme:

$$S = A_r^2 \sin(\omega t) + A_r^2 \sin(\omega t + \phi) + A_r A\cos\phi - A_r A\cos(2\omega t + \phi)$$

En filtrant les composantes hautes fréquences, nous isolons le terme en $A_r A\cos\phi$ et nous obtenons un niveau DC qui varie avec la phase (ϕ) et l'amplitude (A). Pour séparer la phase et l'amplitude, nous utilisons deux signaux de référence déphasés de $\pi/2$:

Dans un cas nous obtenons $S_1 = A_r A\cos\phi$

dans l'autre $S_2 = A_r A\sin\phi$

d'où $S_1^2 + S_2^2 = A_r^2 A^2$

et $S_1/S_2 = \mathrm{Tg}\phi$

Comme le montre l'équation II-7, la phase mesurée est reliée au temps de traversée et l'amplitude, à l'atténuation.

La plage dynamique des composants que nous avons utilisés correspond à des niveaux de 0,5 à 4 V. Les atténuateurs programmables qui se trouvent entre le transducteur récepteur et le préampli sont automatiquement ajustés pour maintenir le signal dans cette plage. Ainsi, la plage dynamique globale du système de réception et d'analyse du signal est environ de 80 dB.

La figure II-11 montre le signal observé sur l'oscilloscope. L'oscilloscope que nous utilisons peut être programmé de façon à numériser les signaux et à effectuer certaines opérations de traitement. Dans le cas présent, cet appareil est utilisé pour numériser les signaux, effectuer la moyenne sur plusieurs cycles et faire en sorte que la mesure retenue se situe dans la zone centrale où le signal radio-fréquence est monochromatique.

Par cette technique, en comparant le signal à analyser avec un signal de référence constant, nous déterminons les variations de phase (ϕ) et d'amplitude (A) du signal à caractériser. Il suffit donc de connaître les valeurs absolues (ϕa et Aa) à un instant de l'expérience, pour déduire les coefficients ϕo et Ao qui permettent de calculer le dé-

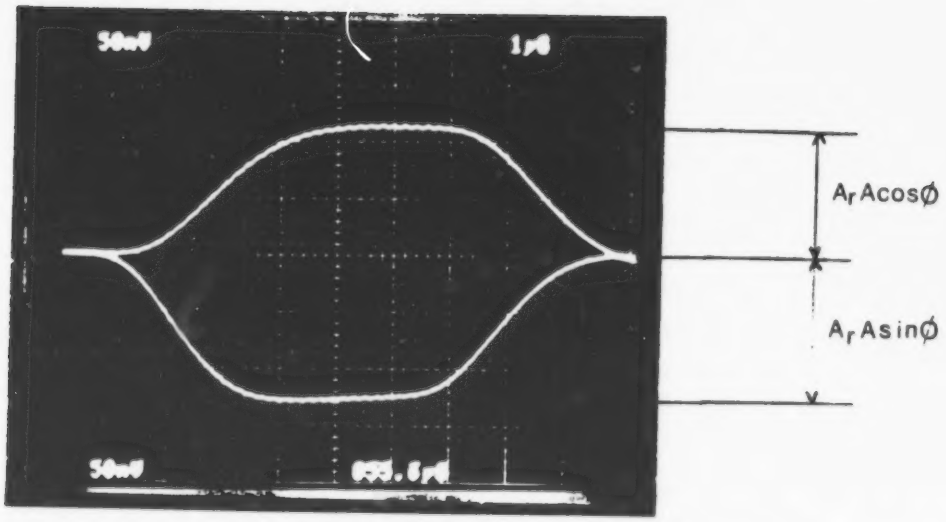


Fig. II-11: Signal observé sur l'oscilloscope

phasage et l'amplitude absolue tout au long de l'expérience, grâce aux relations:

$$\phi_a = \phi_o + \phi \qquad \text{et} \qquad A_a = A_o A$$

Cette technique est très intéressante car toutes les informations sont obtenues à partir du premier écho reçu par le transducteur récepteur, c'est-à-dire celui qui contient le moins de bruit et qui est le moins atténué.

II-4-e Automatisation de l'expérience

L'ordinateur que nous avons choisi pour automatiser cette expérience est un HP9816 de Hewlett Packard. En plus d'avoir une capacité de mémoire intéressante, il s'avère facile de communiquer avec les modules d'acquisition par le bus HPIB et de contrôler les différents éléments grâce à une carte entrée-sortie (Fig. II-12). Pour limiter le temps de traitement, nous utilisons le Pascal comme langage de programmation. Ainsi, nous pouvons faire une mesure toutes les 15 secondes. Une partie de ce temps est allouée au contrôle des différents paramètres. Les programmes que nous avons faits sont trop longs pour figurer dans ce texte, mais ils sont présentés de façon détaillée dans les références (50-51).

α Contrôle

Les principales fonctions de contrôle de l'ordinateur se situent au niveau de la gérance du bus HPIB. C'est lui qui commande les différents modules d'acquisition et qui gère l'échange d'informations circulant sur le bus. Au début de l'expérience, il initialise les différents modules avec lesquels il va communiquer. En particulier, il programme l'oscilloscope pour que la mesure de l'amplitude des sorties du système de détection se fasse correctement.

Via un bus entrée-sortie, l'ordinateur pilote aussi le taux de chauffage (triac), les interrupteurs (transmission, réflexion) et les

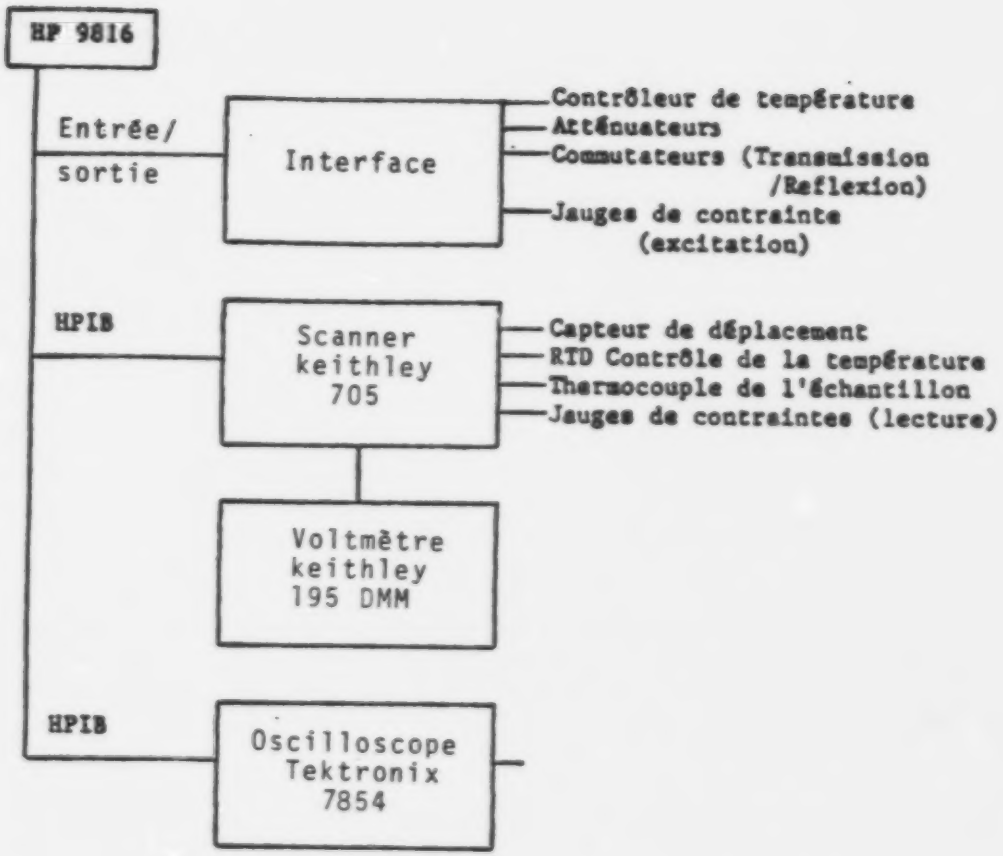


Fig. II-12: Schéma du circuit de contrôle et d'acquisition

atténuateurs variables. Le schéma II-12 résume le circuit de contrôle.

β Acquisition et interprétation des données

L'acquisition des données se fait en deux temps: balayage du Keithley 705 et transfert des valeurs mesurées par l'oscilloscope.

o Température, pression, volume spécifique

Chaque prise de mesure comprend un balayage des différents canaux du Keithley 705 et une mise en mémoire des différentes tensions. C'est ainsi que sont mesurées: la température de la RTD (pour le contrôle de la pente de chauffage), la température de l'échantillon, les tensions des jauges de contrainte (pression) et du LVDT (épaisseur).

Ensuite, un programme de traitement convertit les différentes tensions en température, pression et épaisseur en utilisant les courbes d'étalonnage pour soustraire la contribution des lignes à retard.

o Vitesse et atténuation de l'onde

C'est à partir des valeurs mesurées par l'oscilloscope (amplitude des sorties des mélangeurs) que l'ordinateur calcule la vitesse et l'atténuation de l'onde dans le polymère. Les valeurs mesurées par l'oscilloscope représentent les variations de phase et d'amplitude de l'onde au cours du passage du transducteur-émetteur au transducteur-récepteur. Il faut donc soustraire l'effet des lignes à retard et de l'interface acier-polymère pour déduire les variations des caractéristiques de propagation de l'onde dans l'échantillon. Comme les transducteurs sont toujours maintenus à la même température et ne sont pas soumis à la pression, l'émission et la détection se font toujours de la même façon.

L'effet de l'interface acier-polymère est déterminé par les coefficients de transmission (T) et de réflexion (R) de l'onde. Lors du passage d'un milieu 1 à un milieu 2, ces coefficients s'expriment de la façon suivante:

$$T = 2Z_1 / Z_1 + Z_2 \qquad \text{et} \qquad R = Z_1 - Z_2 / Z_1 + Z_2$$

$$\text{avec } Z_1 = \rho v_1 (1 + i a_1 \lambda)$$

Dans l'acier comme dans les polymères que nous avons étudiés, l'atténuation par longueur d'onde est négligeable devant 1. L'interface n'introduit pas de déphasage. Les ordres de grandeur des impédances sont de 45 g/cm^2s pour l'acier, et 2 g/cm^2s pour les polymères. La mesure de R n'apporte donc pas de renseignements précis sur la propagation dans l'échantillon ($R \simeq 0,9$).

D'après l'équation II-7, une onde sonore qui a parcouru la distance l dans un milieu donné, et qui initialement était de la forme $\vec{U_1} = \vec{U_o} \exp(i\omega t)$, s'exprime sous la forme:

$$\vec{U} = \vec{U_1} \exp(-al) \exp(i(-\omega \Delta t) \qquad \text{II-13}$$

où $\vec{U_1}$ est un vecteur qui indique la direction de la déformation et son amplitude initiale, a est l'atténuation par unité de longueur du matériau et Δt le temps de parcours dans le milieu. Dans cette expression, la diminution de l'amplitude est représentée par le terme $\exp(-al)$ et le déphasage par $(-\omega \Delta t)$.

Dans le cas de notre cellule de mesure, si nous travaillons en transmission, l'onde reçue par le transducteur récepteur est de la forme:

$$\hat{U} = \hat{U}i \; TT' \exp(-2a_a l_a - a_p l_p) \exp(-i\omega(2\Delta t_a + \Delta t_p)$$

où T et T' sont les coefficients de transmission acier-polymère et polymère-acier, les indices a et p réfèrent respectivement aux lignes à

retard (en acier) et au polymère.

Ainsi, les paramètres mesurés ϕ et A sont reliés à l'atténuation et la vitesse de l'onde dans l'échantillon par les relations suivantes:

$$\phi = \phi_a - \phi_o = -\omega(2\Delta t_a + \Delta t_p - \phi_o) \qquad \text{II-14}$$

et

$$A = A_a/A_o = (TT')/A_o \exp(-(2a_a l_a + a_p l_p)) \qquad \text{II-15}$$

Pour déterminer ϕ_o et A_o, nous faisons une mesure de référence en superposant les 2 premiers échos, c'est-à-dire les échos associés à des ondes dont les trajets ne diffèrent que par un aller-retour supplémentaire dans l'échantillon. Cette technique permet de mesurer les valeurs absolues d'atténuation (logarithme décimal du rapport des amplitudes) et le temps nécessaire pour traverser 2 fois l'échantillon. En introduisant ces résultats dans les équations II-14 et II-15, connaissant les caractéristiques de l'acier ainsi que ϕ et A, nous déduisons A_o et ϕ_o. Cette mesure de référence ne peut être faite que dans une zone où le signal est peu atténué, sinon le deuxième écho disparaît. En faisant varier les conditions thermodynamiques, nous trouvons toujours une zone qui convient.

Lorsque nous avons étalonné la longueur des lignes à retard en fonction de la température et de la pression pour les histoires thermiques que nous utilisons, nous avons aussi mesuré l'atténuation et le temps de traversée des lignes. L'atténuation oscille de $\mp$ 0,5dB autour d'une valeur moyenne de 1dB. Ces oscillations représentent la barre d'erreur. Nous considérons donc que les variations d'atténuation dans l'acier sont négligeables devant celle de l'échantillon. Par contre, l'ordre de grandeur des temps de traversée est de 55 µs pour les lignes à retard et 5 µs pour le polymère... Là encore, il faut que les mesures préliminaires soient très précises. L'erreur sur la mesure du temps dans l'échantillon est de $\mp$ 50ns, soit $\mp$ 1%. Comme nous connaissons l'épaisseur à $\mp$ 1%, nous déduisons la vitesse à $\mp$ 2%.

II-4-f Caractéristiques de l'expérience

Pour concevoir, réaliser et mettre au point cette expérience, il a fallu résoudre des problèmes techniques faisant appel à des disciplines aussi variées que: la mécanique, l'acoustique, l'hydraulique, la thermodynamique, l'électronique, la radio-fréquence, l'instrumentation et la programmation.

Cette expérience est automatisée. En 15 secondes l'ordinateur mesure la température, la pression, l'épaisseur de l'échantillon, l'atténuation et la vitesse de l'onde dans le polymère étudié, tout en contrôlant l'évolution thermique.

La précision sur la mesure des valeurs absolues des différents paramètres est:

- Température du polymère: ∓ 1°C
- Pression: ∓ 3 bars
- Temps de parcours: ∓ 50 ns
- Epaisseur: ∓ 40 µm
- Vitesse: ∓ 2%
- Atténuation: ∓ 0,5 dB

Les paramètres variables sont:

- La température de -150°C à 300°C. Les variations sont contrôlées par l'ordinateur. Elles vont de 0,5 à 40°C/min. La température peut être maintenue constante à ∓ 0,2°C.

- La pression de 40 bars à 2 kbars. Les variations sont contrôlées de façon semi-automatique avec une précision de ∓ 15 bars. Il faut au moins 40 bars pour assurer un bon contact échantillon-ligne à retard.

- La fréquence de 0,5 MHz jusqu'à ce que l'échantillon ne laisse plus passer de signal (l'atténuation augmente vite avec la fréquence).

- Le mode de l'onde: longitudinal ou transversal.

Que l'échantillon soit sous forme de plaque, de granule ou de poudre, il est fabriqué directement dans la cellule de mesure, où il subit toute son histoire thermique ce qui nous assure une excellente reproductibilité du conditionnement de l'échantillon et donc des résultats (∓ 1% sur tous les paramètres) comme le confirme la figure II-13.

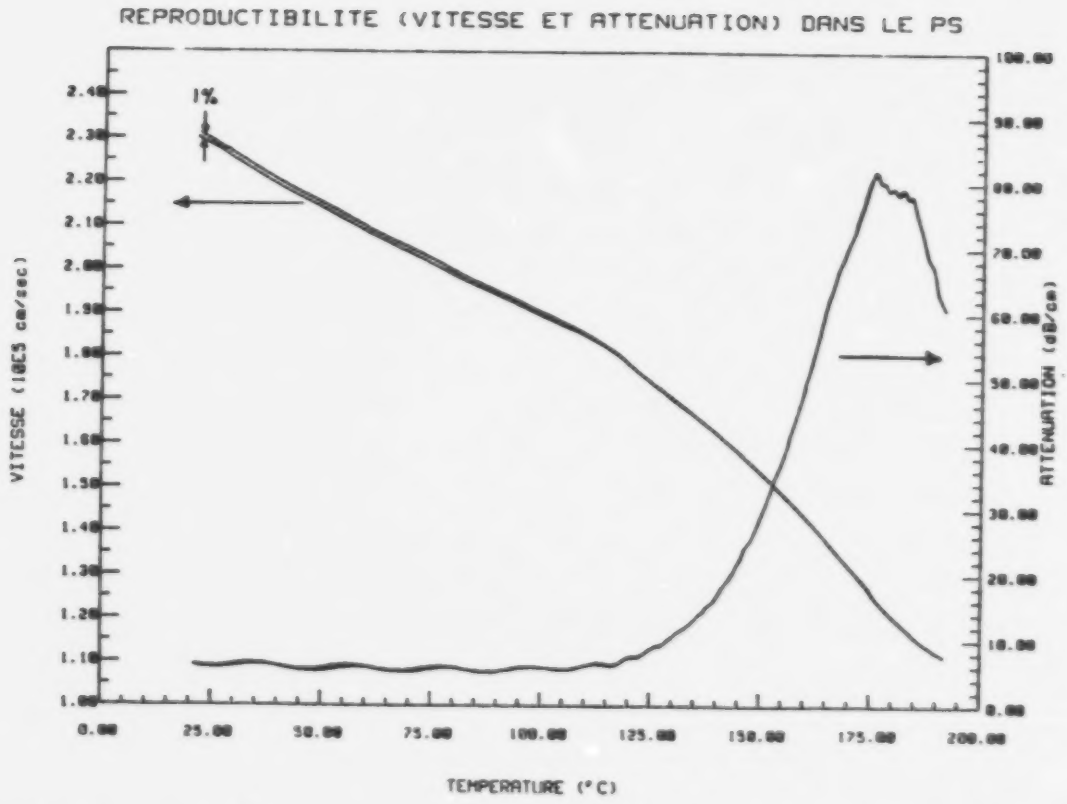


Fig. II-13: Vitesse et atténuation d'une onde ultrasonore en fonction de la température. Les 2 courbes correspondent à deux expériences faites sur le même échantillon (polystyrène), dans des conditions expérimentales identiques. Elles mettent en évidence la reproductibilité de nos résultats.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

1. B. HARTMANN, "Ultrasonic Measurements" in "Methods of Experimental Physics", 16-c, Chap. 12.1, pp. 59-90, Academic Press, New York (1980)
2. D.W. PHILLIPS, and R.A. PETHRICK, J. Macromol. Sci. - Rev. Macromol. Chem., c 16, 1 (1977-1978)
3. J. LAMB, "Thermal Relaxation in Liquids" in "Physical Acoustics", II-A, Chap. 4, pp. 203-280, Academic Press, New York (1965),
4. K.F. HERZFELD, and T.A. LITOVITZ, "Absorption and Dispersion of Ultrasonic Waves", Academic Press, New York (1959)
5. T.A. LITOVITZ, and C.M. DAVIS, "Structural and Shear Relaxation in Liquids" in "Physical Acoustics", II-A, Chap. 5, pp. 281-350 Academic Press, New York (1965),
6. R.M. CHRISTENSEN, "Theory of Viscoelasticity", Academic Press, New York (1971)
7. H.J. McSKIMIN, "Ultrasonic Methods for Measuring the Mechanical Properties of Liquids and Solids" in "Physical Acoustics", I-A, Chap. 4, pp. 271-334, Academic Press, New York (1964), vol. I-A,
8. A.W. NOLLE, and P.W. SIECK, J. Appl. Phys., 23, 888 (1952)
9. W. MASON, W. BAKER, H.J. MCSKIMIN and J. HEISS, Phys. Rev., 73, 1074 (1948)
10. Y. WADA, and K. YAMAMOTO, J. Phys, Soc. Jpn., 11, 887 (1956)
11. R. KONO, J. Phys, Soc. Jpn., 15, 718 (1960)
12. H.A. WATERMAN, Kolloid-Z., 192, 1 (1963)
13. B. HARTMANN, and J. JARZINSKI, J. Acoust. Soc. Am., 56, 1469 (1974)
14. G.W. PADDISON, Proc. IEEE Ultrasonics Symposium, 502 (1979)
15. H.J. MCSKIMIN, J. Acoust. Soc. Am., 22, 413 (1950)
16. J.R. CUNNINGHAM, and D.G. IVEY, J. Appl. Phys., 27, 967 (1956)
17. N.D. ARNOLD, and A.H. GUENTHER, J. Appl. Polym. Sci., 10, 731 (1966)
18. J.R. ASAY, and A.H. GUENTHER, J. Appl. Polym. Sci., 11, 1087 (1967)
19. J. ARMAN, Acustica, 43, 212 (1979)
20. R. KONO, and H. YOSHIZAKI, J. Appl. Phys., 47, 531 (1976)

21. H.J. MCSKIMIN, and R.P. CHAMBERS, Proc. IEEE Trans. Sonics Ultrasonics, SU-11, 74 (1964)

22. J.R. ASAY, D.L. LAMBERSON, and A.H. GUENTHER, J. Appl. Phys., 40, 1768 (1969)

23. R. KONO, J. Phys. Soc. Jpn., 16, 1580 (1961)

24. E. MORITA, R. KONO, and H. YOSHIZAKI, Jpn. J. Appl. Phys., 7, 451 (1968)

25. D.L. LAMBERSON, J.R. Asay, and A.H. Guenther, J. Appl. Phys., 43, 976 (1972)

26. Y. WADA, A. ITANY, T. NISHI, and S. NAGAI, J. Polym. Sci: A2, 7, 201 (1969)

27. B. HARTMANN, Acustica, 36, 24 (1976)

28. A.M. NORTH, R.A. PETHRICK, and D.W. PHILLIPS, Polymer, 18, 324 (1977)

29. D.W. PHILLIPS, A.M. NORTH, and R.A. PETHRICK, J. Appl. Polym, Sci., 21, 1859 (1977)

30. B. HARTMANN, J. Appl. Polym. Sci., 19, 3241 (1975)

31. A.M. NORTH, R.A. PETHRICK, and D.W. PHILLIPS, Macromol., 10, 993 (1977)

32. A.S. GILBERT, R.A. PETHRICK, and D.W. PHILLIPS, J. Appl. Polym. Sci., 21, 319 (1977)

33. C. DELIDES, and R.A. PETHRICK, Eur, Polym. J., 17, 675 (1981)

34. D.J. HOURSTON, and J.A. MCCLUSKEY, Polymer, 22, 405 (1981)

35. A.J. BARLOW, M. DAY, G. HARRISON, J. LAMB, and S. SUBRAMANIAN, Proc. Roy. Soc., A.309, 497 (1969)

36. W. BELL, A.M. NORTH, R.A. PETHRICK, and P.B. TEIK, J.C.S. Faraday II, 75, 1115 (1979)

37. O. YANO, and Y. WADA, J. Polym. Sci: A-2, 9, 669 (1971)

38. K. SKIMIZU, O. YANO, Y. WADA, and Y. KAWAMURA, J. Polym. Sci: Polym. Phys. Ed., 11, 1641 (1973)

39 I.I. PEREPECHKO, and V.E. SOROKIN, Sov. Phys.-Acoust., 18, 485 (1973)

40. N.G. MCCRUM, B.E. READ, and G. WILLIAMS, "Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids", J. Wiley and Sons, New York (1967)

41. J.Y. DUQUESNE, and G. BELLESSA, J. Phys. - Lett., 40, L-193 (1979); and 42, L-491 (1981)

42. R.K. EBY, J. Acoust. Soc. Am., 36, 1485 (1964)

43. K. ADACHI, G. HARRISON, J. LAMB, A.M. NORTH, and R.A. PETHRICK, Polymer, 22, 1032 (1981)

44. K. ADACHI, G. HARRISON, J. LAMB, A.M. NORTH and R.A. PETHRICK, Polymer, 22, 1026 (1981)

45. K. NAGATA, K. TAGASHIRA, S. TAKI, and T. TAKEMURA, Jpn. J. Appl. Phys., 19, 985 (1980)

46. H. KOLSKY "Stress waves in solids", Dover publications (1963)

47. W.P. MASSON and R.N. THURSTON, in "Physical acoustics", Vol VIII, Academic Press (1971)

48. R. TRUEL, C. ELBAUM and B.B. CHICK, in "Ultrasonic Methods in Solid State Physics", Academic Press (1969)

49. J.D. ACHENBACH "Wave propagation in elastic solids", North-Holland publishing Cie, (1973)

50. C. NERON "Programme de contrôle et d'acquisition, POP", No. IGM # 85-403-001 NRCC-IMRI, Boucherville, Canada (1985)

51. F. MASSINES "Étude des propriétés élastiques et viscoélastiques des polymères avec des ondes ultrasonores. Le montage et ses possibilités", No IGM # 86-403-001. NRCC-IMRI, Boucherville, Canada (1986)

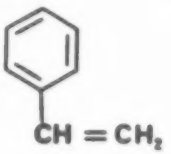
CHAPITRE III: ETUDE D'UN POLYMERE AMORPHE MODELE

LE POLYSTYRENE

Après avoir décrit le montage expérimental, nous allons maintenant présenter les premiers résultats obtenus sur un polymère amorphe modèle. Pour tester cette expérience, nous avons choisi le cas le plus simple d'un polymère amorphe bien caractérisé: le polystyrène atactique. Nous commencerons par présenter les caractéristiques de notre échantillon telles que définies par des techniques classiques ce qui nous aidera à interpréter les résultats obtenus avec notre montage. Ensuite, nous décrirons et analyserons les différents paramètres mesurés avec des ondes longitudinales et transversales, à différentes fréquences. Enfin, nous verrons l'effet de la pression et de la masse moléculaire du polymère sur les paramètres que nous mesurons.

III-1 CARACTERISATION DE L'ECHANTILLON PAR DES TECHNIQUES CLASSIQUES

Le monomère styrène est de la forme:



Le polystyrène est atactique si l'orientation du radical phényle est aléatoire par rapport au squelette de la chaîne. Dans ce cas, la structure de la chaîne n'est pas régulière et il n'y a pas cristallisation. Le polystyrène atactique a été l'objet de nombreuses études: c'est donc un bon modèle pour l'étude des propriétés des polymères amorphes.

III-1-a Description du matériau

Nous avons choisi de faire nos mesures sur un polystyrène atactique et avons opté pour un matériau industriel commercialisé par la compagnie Dow chemical Canada, sous le nom de Styron 685D. Ce matériau, qui est recommandé pour les traitements à haute température, contient des agents stabilisants et des antioxidants.

Les spécifications accompagnant ce produit indiquent que le point de ramolissement Vicat (Tv) est de 107°C. Cette température est déterminée grâce au test ASTM d1525-B qui consiste à soumettre l'échantillon à une charge ponctuelle et à le chauffer au taux de 2°C/min. La température à laquelle correspond une certaine pénétration est définie comme la température de ramolissement Vicat (softening point), Tv. En général, Tv est supérieur à Tg de 4 à 6°C.

III-1-b Chromatographie par perméation de gel

Pour mieux caractériser notre matériau, nous avons fait une analyse en chromatographie par perméation de gel (GPC). Cette technique permet de caractériser la longueur des chaînes macromoléculaires qui constituent le matériau, par la détermination des masses moléculaires moyennes en nombre (M_n) et en poids (M_w). Pour N_i macromolécules de l'espèce i de masse M_i, ces paramètres sont définis par les relations:

$$M_n = \sum_i N_i M_i / \sum_i N_i \quad \text{et} \quad M_w = \sum_i N_i M_i^2 / \sum_i N_i M_i$$

Ainsi, le rapport M_n/M_w ou index d'hétérogénéité donne la largeur de la distribution de longueur de chaînes et sert à définir la polydispersité.

Ces paramètres sont reliés au nombre moyen de monomères qui forment les chaînes macromoléculaires. Ils constituent une indication de la longueur des chaînes. Ainsi, plus la masse moléculaire moyenne est grande, plus les macromolécules sont longues et plus la probabilité qu'elles s'entrecroisent est grande. Cette notion est la base de ce qu'il est convenu d'appeler "enchevêtrement". Ces enchevêtrements constituent des noeuds qui conduisent à une réticulation dynamique. Tant que les chaînes sont courtes, leur longueur définit le taux d'enchevêtrement qui influe fortement sur les propriétés du matériau. Par contre, il existe une masse moléculaire critique, au-delà de laquelle, les propriétés du matériau sont peu sensibles à une augmentation de la masse moléculaire et où la notion d'enchevêtrement semble perdre son importance. Dans le cas du polystyrène, cette masse critique est de 35 000.

Les résultats que nous avons obtenus pour notre échantillon sont:

M_n = 130 000 g/mol M_w = 258 000 g/mol

et M_w/M_n = 1,98

Ainsi, étant donné que les masses moléculaires de notre échantillon sont beaucoup plus grandes que la masse critique, le taux d'enchevêtrement est maximum. L'indice d'hétérogénéité que nous trouvons est caractéristique des polystyrènes industriels et signifie que la distribution des longueurs de chaînes est aléatoire.

III-1-c Analyse thermique différentielle

Afin de caractériser le comportement thermodynamique de notre échantillon, nous avons effectué des mesures par analyse thermique différentielle (ATD). Il s'agit d'une technique de type calorimétrique qui consiste à ajuster la puissance (dQ/dt) nécessaire pour chauffer l'échantillon de façon à maintenir constante la vitesse de remontée en température.

Avant de faire la mesure, nous avons effectué un recuit de l'échantillon à 70°C pendant 48 h, afin de le libérer de toutes contraintes. Les résultats obtenus pour une vitesse de chauffage correspondant à 2°C/min sont présentés sur la figure III-1. Lorsque la température augmente, au voisinage de 100°C, nous notons la présence d'une transition endothermique correspondant à la transition vitreuse. La façon de déterminer la température de la transition est sujette à con-

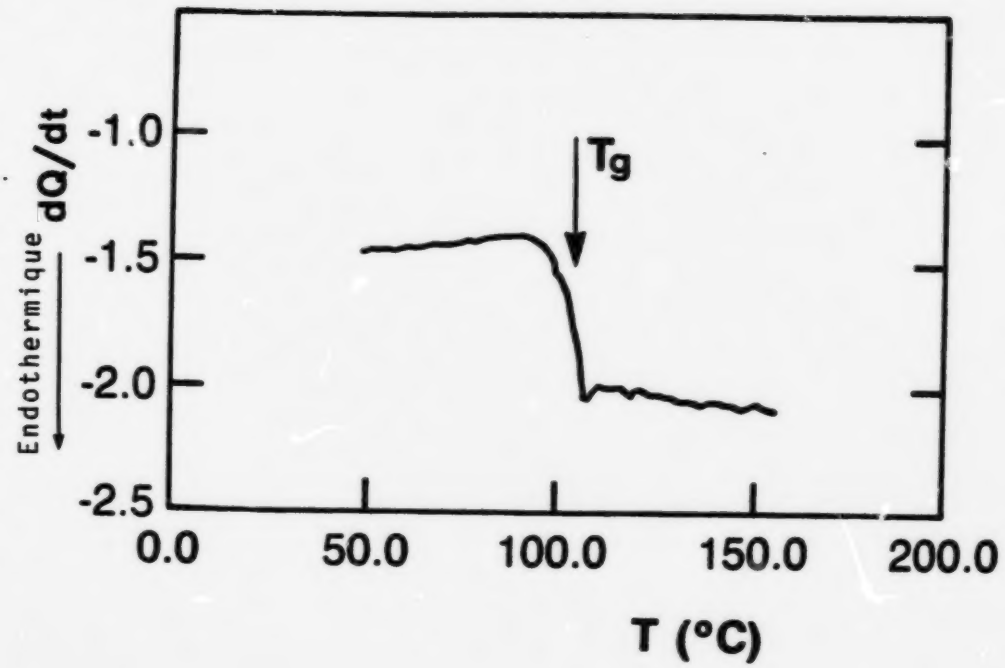


Fig. III-1: Analyse thermique différentielle du Styron D685, variation thermique du flux de chaleur, dans la région de la transition vitreuse pour une vitesse de remontée en température de 2°C/min.

troverse, surtout que, comme nous l'avons déjà montré dans les préliminaires, il s'agit plutôt d'une zone de transition que d'une température bien précise. Nous avons donc adopté la technique la plus commune pour définir Tg et avons trouvé:

$$Tg(ATD) = 100 \pm 4°C$$

Cette température est effectivement quelques 7°C en dessous de la température de ramolissement Vicat (Tv).

III-1-d Relaxations mécaniques

α DMTA de Polymer Laboratories

Afin de définir les propriétés mécaniques dynamiques du Styron 685D, nous avons fait des essais avec le "Dynamic Mechanical Testing Analyser" (DMTA) de Polymer Laboratories. Cet appareil mesure la flexion d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une déformation périodique. Quand l'épaisseur de l'échantillon (qui se présente comme une poutre) est très faible, la contribution du cisaillement peut être négligée et le module mesuré est assimilable au module d'Young.

Avant l'expérience, l'échantillon a relaxé pendant 48 h à 70°C, puis a été ramené à 20°C. La prise de mesure a été effectuée lors d'un réchauffement au taux de 2°C/min. La figure III-2 montre les résultats obtenus à différentes fréquences (0,1 Hz-3 Hz et 30 Hz), en fonction de la température.

En partant de 20°C, nous observons que la partie réelle du module (E') diminue d'abord lentement jusqu'à environ 95°C où s'amorce une chute très rapide. Toujours à partir de 20°C, la partie imaginaire du module (E") augmente assez régulièrement jusque vers 95°C où débute un changement de régime important qui conduit E" à une valeur maximum qui se situe entre 100 et 120°C.

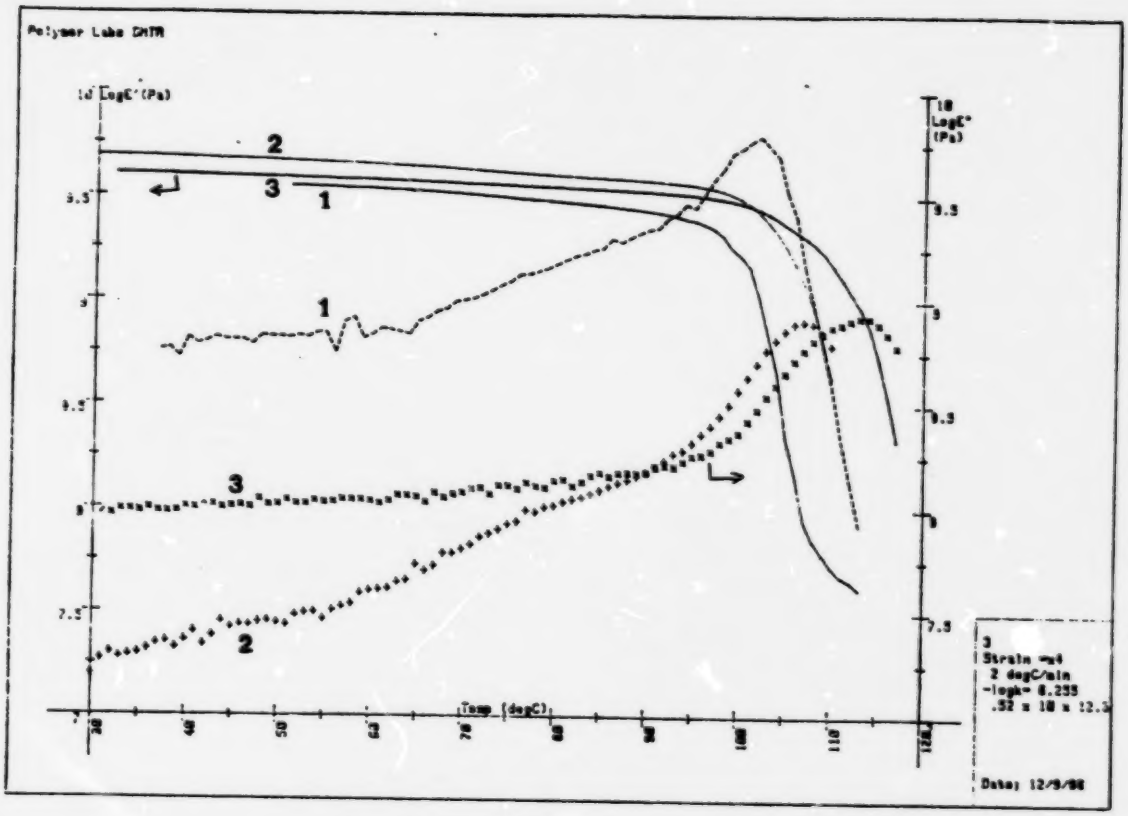


Fig. III-2: Logarithme des parties réelle (E') et imaginaire (E") du module d'Young du polystyrène Styron D685 en fonction de la température. Ces mesures dynamiques de flexion ont été effectuées avec le DMTA de Polymer Laboratories à fréquence constante (0, 1 Hz → 1, 3 Hz → 2 et 30 Hz → 3) à une vitesse de remontée en température de 2°C/min.

Cette figure permet de voir l'influence de la fréquence sur la valeur des modules de conservation et de perte. Ainsi, dans la région des plus basses températures, jusqu'à 50°C, la partie réelle E' dépend très peu de la fréquence. Le régime peut se décrire en terme d'élasticité. Dans cette région de température, la valeur de E' est identifiée au module non relaxé, E_u auquel il a été fait référence au paragraphe I-3-b:

$$E_u = 3,2 \text{ GPa}$$

A plus haute température, au voisinage de 100°C, s'amorce la chute du module de conservation. Or, comme cette expérience mesure l'élasticité du matériau, la température correspondant à cet accident peut être identifiée à une température de ramolissement, Tr(DMTA). D'après les résultats de la figure III-2, la fréquence semble avoir une influence sur la valeur de Tr(DMTA). Cependant, il faut bien constater qu'il est très difficile de déterminer cette valeur avec précision. Par contre, dans la région de température où la chute est déjà bien avancée, l'influence de la fréquence est très bien marquée et la valeur du module de conservation augmente avec la fréquence de mesure. En fait, il est souvent convenu de caractériser le comportement observé lors de ce type d'expérience par la température T_1 à laquelle le module atteint la valeur de 1 GPa. Il va sans dire qu'il s'agit là d'une définition assez arbitraire pour une grandeur soi-disant caractéristique; néanmoins pour les résultats de la figure III-2, la valeur de T_1 correspond assez bien à la température du maximum de E".

L'influence de la fréquence se manifeste également sur la partie imaginaire. Notons d'abord une différence de comportement dans la zone de température entre 70 et 95°C. Pour les basses fréquences, l'augmentation de E" se présente comme un large épaulement du pic principal alors que pour les fréquences plus élevées cet épaulement tend à disparaître. Cet accident est souvent mis en parallèle avec l'existence d'un léger changement de coefficient de dilatation qui est observé vers

5°C (1). Ainsi, certains auteurs attribuent cet épaulement à l'existence d'une relaxation de type sous-vitreuse, appelée relaxation β, dont l'origine n'est pas définie. Dans l'hypothèse d'une relaxation type Arrhénius, l'énergie apparente d'activation associée à ce phénomène est faible (145 kJ/mole soit 1,5 eV). A l'occasion de mesures à plus hautes fréquences, la relaxation se manifeste à des températures plus élevées. Ainsi, pour les fréquences de 0,1Hz, 3 Hz et 30 Hz qui correspondent aux courbes présentées sur la figure III-2, la loi d'Arrhénius permet d'estimer que la relaxation β devrait se manifester vers 32°C, 51°C et 67°C respectivement. Dans ces conditions, il est convenable qu'aux fréquences plus élevées (20-30Hz) le "pic β" se fonde dans le maximum plus important observé à 115°C.

De la même façon, la figure III-2 met en exergue, l'influence de la fréquence sur la position du maximum principal. Dans cette région de température, la décroissance sigmoïdale du module réel et le maximum décrit par le module imaginaire correspondent au comportement caractéristique d'une relaxation. De nombreux auteurs ont étudié cette relaxation appelée α et leurs nombreux résultats et analyses amènent à conclure que la relaxation α trouve son origine dans la transition vitreuse telle que définie par le comportement du volume spécifique. A ce titre, E" est souvent utilisé pour définir la température de transition vitreuse dynamique qui correspond à la position du maximum de E" ou encore à celle, voisine, du maximum de tgδ. Ainsi apparaît l'idée d'une dépendance en fréquence de la valeur de T_g. En effet, pour un phénomène de relaxation qui serait décrit par un temps de relaxation moyen τ_c, le maximum de E" correspondrait à la condition $\omega\tau_c = 1$. De cette façon, à partir des données de la figure III-2, nous définissons les couples (T_g, τ_c) suivants:

Tg (0,1 Hz)	= 102°C	τ_c = 1,59 s
Tg (3 Hz)	= 107°C	τ_c = 53 ms
Tg (30 Hz)	= 113°C	τ_c = 5,3 ms

Au point de vue de la technique, remarquons le fait que les mesures sont possibles et fiables si l'échantillon est suffisamment rigide et ne s'écoule pas. Ce seuil constitue la limite expérimentale de cette technique.

β Pendule de torsion de Rheometrics

Le pendule de torsion de Rheometrics permet de mesurer le module dynamique de cisaillement en fonction de la température ou de la fréquence.

Afin de pouvoir comparer les différents résultats obtenus en relaxation mécanique, nous avons imposé la même histoire thermodynamique aux échantillons caractérisés avec le DMTA et avec le Rheometrics. Les figures III-3 et III-4 montrent les résultats obtenus, en fonction de la température, à 0,008 Hz et à 3 Hz. En partant des basses températures, la partie réelle du module, G', diminue très lentement jusqu'à une température voisine de 95°C où G' chute très rapidement de plusieurs ordres de grandeur. La partie imaginaire, G", augmente de façon monotone pour décrire un léger maximum vers 60°C. Aux alentours de 95°C, G" subit une augmentation rapide et passe par une valeur maximum à 110°C.

Étant donné la similitude entre ces mesures dynamiques et celles du DMTA, il est raisonnable que l'analyse des résultats procède des mêmes hypothèses.

D'abord, dans la région des basses températures, la partie réelle du module varie très peu et la partie imaginaire est très faible. Dans cette zone, la description se fera en terme d'élasticité ce qui conduit à définir le module non relaxé G_u:

$$G_u = 1,3 \text{ GPa}$$

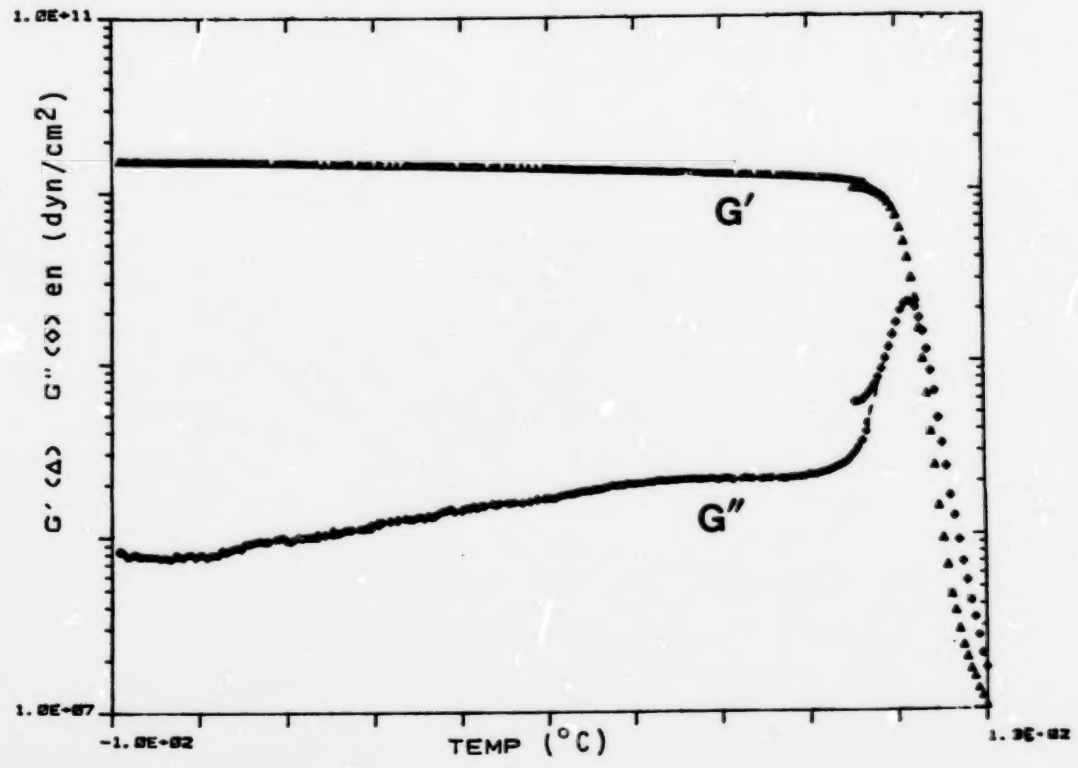


Fig. III-3: Parties réelle (G') et imaginaire (G") du module de cisaillement du polystyrène Styron D685 en fonction de la température. Les mesures ont été réalisées avec un pendule de torsion de Rhéometrics, à fréquence constante (0,008 Hz) à une vitesse de remontée en température de 2°C/min.

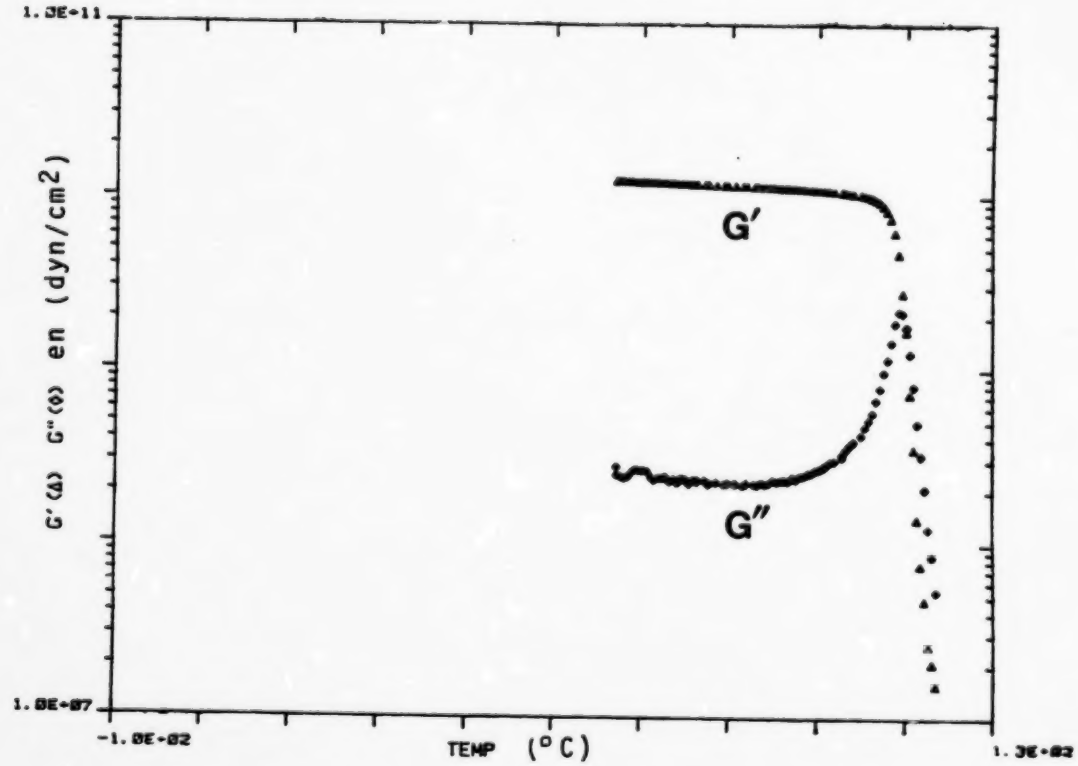


Fig. III-4: Parties réelle (G') et imaginaire (G") du module de cisaillement du polystyrène Styron D685 en fonction de la température. Les mesures ont été réalisées avec un pendule de torsion de Rhéometrics, à fréquence constante (3 Hz), à une vitesse de remontée en température de 2°C/min.

Le léger maximum de G" observé vers 60°C peut ici aussi s'interpréter comme une manifestation de la relaxation β qui à 3 Hz se situait vers 51°C.

Les manifestations observées pour G' et G" au-dessus de 100°C se décrivent en termes de relaxation associée à la transition vitreuse. En procédant comme ci-dessus, les valeurs trouvées pour la température de transition vitreuse dynamique (Tg) et le temps caractéristique moyen (τ_c) correspondant à la condition $\omega\tau_c = 1$, sont:

Tg (3 Hz)	= 110°C	τ_c = 53 ms
Tg (0,08 Hz)	= 105°C	τ_c = 2 s

Compte tenu de la précision expérimentale sur la mesure de Tg (± 2°C), les résultats obtenus avec le DMTA et le Rheometrics sont en bon accord avec les résultats de la littérature (2,3).

Au point de vue de la technique, celle-ci offre la possibilité de faire également des mesures sur les matériaux solide et liquide. Ici, nous avons effectué des mesures isochrones qui permettent une comparaison plus directe avec nos mesures ultrasonores. Cependant, dans ce cas, le contrôle de la température est peu précis. C'est pourquoi le mode opératoire normalement utilisé est celui de la mesure isotherme qui consiste à fixer la température et à faire varier la fréquence.

III-2 RÉSULTATS OBTENUS AVEC NOTRE TECHNIQUE ULTRASONORE

Nous allons présenter les résultats que nous avons obtenus avec des ondes longitudinales et transversales à différentes fréquences dans une gamme de températures allant de -150 à 230°C. Nous mettrons aussi

en évidence l'effet de la pression sur nos résultats et nous présenterons des mesures faites avec des polystyrènes de différentes masses moléculaires.

Dans tous les cas, avant de commencer l'enregistrement des données, nous moulons l'échantillon dans la cellule de mesure en amenant les granules de Styron D685 à une température voisine de 180°C avant de soumettre la matière à une pression de 500 bars pendant 20 minutes. Ensuite, nous laissons l'échantillon relaxer à la pression de la mesure et à la température de 215°C pendant 20 minutes de façon à ce que le polymère "oublie" toute son histoire thermodynamique passée. Afin de pouvoir comparer nos résultats entre eux, nous avons décidé d'un mode opératoire standard. Exception faite de certains cas que nous préciserons à l'occasion, tous les résultats que nous présenterons ici ont été obtenus en faisant subir aux échantillons cette même histoire thermodynamique: la pression de départ étant maintenue, l'échantillon est refroidi rapidement au taux moyen de 20°C/min jusqu'à la température du début de la mesure, où il est stabilisé pendant 15 minutes. Les mesures sont réalisées avec une vitesse de remontée en température de 2°C/min.

L'évolution du volume spécifique avec la température est une mesure fondamentale pour l'étude des transitions. Les travaux réalisés par d'autres auteurs faciliteront l'interprétation des courbes V(T) et nous permettront de définir l'état thermodynamique de notre échantillon à chaque instant de l'expérience. Ainsi, grâce à cette mesure de référence, nous verrons comment les changements d'états de l'échantillon apparaissent à travers les mesures d'atténuation et de vitesse d'ondes longitudinales et transversales, et comment ils se manifestent sur les parties réelles et imaginaires des modules longitudinaux et transversaux. Ensuite, nous montrerons l'effet de la fréquence de mesure, de la pression et de la masse moléculaire sur les mécanismes de transitions et relaxations.

III-2-a Exemple type d'analyse : Mode longitudinal

Pour illustrer les résultats obtenus par notre technique, nous avons étudié le comportement du volume spécifique ainsi que celui de la vitesse et de l'atténuation d'une onde ultrasonore longitudinale de fréquence 2,5 MHz dans la plage de température -150, +220°C. Pour cet exemple, la pression a été maintenue constante à 225 bars.

α Mesure statique : volume spécifique

Les résultats obtenus pour la mesure du volume spécifique (V) en fonction de la température sont montrés sur la figure III-5. Ils correspondent à une montée en température dont le départ se situe à -130°C. Le volume varie d'abord très peu jusqu'à 5°C où il commence à augmenter, au début légèrement, puis de façon brusque à partir de 105°C. Quelques 35°C plus haut, vers 140°C, la pente diminue et prend une valeur constante jusque vers 170°C. À cette température, nous notons un nouvel accident qui correspond à un accroissement de la pente.

Pour faciliter l'interprétation du comportement observé pour le volume spécifique, nous allons nous référer aux divers résultats publiés sur le sujet. Tout d'abord, le léger changement de pente vers 5°C peut être attribué au phénomène de la transition β (1) dont nous avons parlé à l'occasion des mesures mécaniques. Comme nous l'avions dit alors, l'origine de cette transition est inconnue.

Le deuxième accident vers 105°C est de loin le plus remarquable. Il est caractéristique de ce qu'il est convenu d'appeler la transition vitreuse. Comme nous l'avons mentionné (I-1-a), le comportement du volume spécifique constitue une donnée de base pour la descripton de l'état thermodynamique des matériaux, et en particulier pour l'étude des transitions. Ainsi, c'est à partir de mesures portant sur le volume spécifique, qu'a été suggéré le concept de transition vitreuse. La tem-

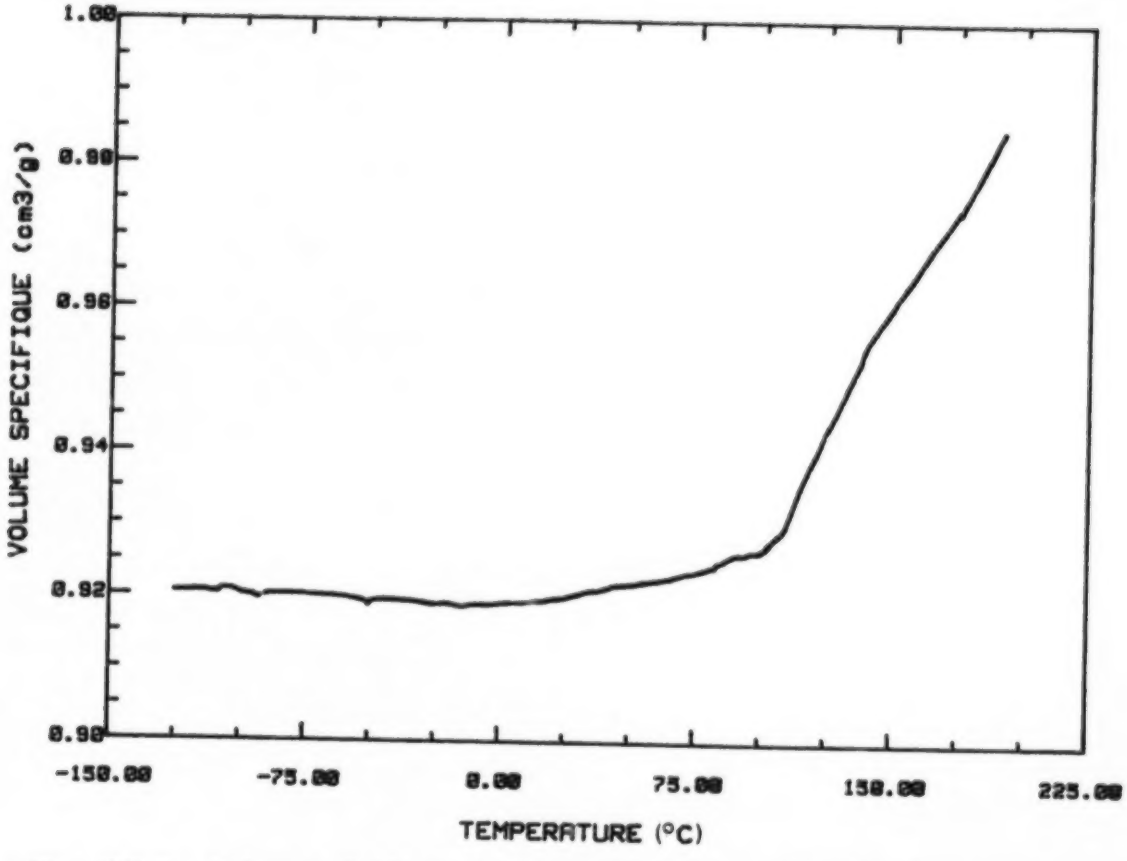


Fig. III-5: Volume spécifique du polystyrène Styron D685 en fonction de la température, lors d'une remontée en température à la vitesse de 2°C/min. La pression est de 225 bars.

pérature de la "transition vitreuse", définie comme la température où se manifeste la rupture de pente, dépend de l'histoire thermique du matériau. Nous ne pourrons donc comparer nos résultats à ceux de la littérature que si les histoires thermodynamiques sont semblables.

Les travaux réalisés par Kovacs (4), et que nous avons décrits précédemment (I-1-a) satisfont à cette condition. Pour aider à la comparaison, nous avons reproduit la figure I-1 à l'endroit de la figure III-6. En nous référant à la légende de la figure III-6, nous notons que les courbes (b,c,d) ont été obtenues pour un traitement thermique semblable à celui subi par notre échantillon. Nous constatons que lors du réchauffement, le retour vers l'équilibre ne se fait pas de façon simple. A basse température, le volume du verre polymère augmente et la courbe correspondante se rapproche de la droite d'équilibre (droite avec les points noirs), l'atteint, mais la dépasse. Le retour à l'équilibre s'amorce à une température plus élevée et de là, s'effectue rapidement. Le premier changement de pente définit Tg, le deuxième, la température où le polymère fondu est à l'équilibre. Au delà, le polymère se comporte comme un liquide dont le volume spécifique augmente linéairement avec la température.

Ce comportement est en tous points identique à celui de la figure III-5 entre 0 et 170°C. Il décrit parfaitement nos résultats. En effet, nous observons un premier accident qui se manifeste par une forte augmentation de pente pour le volume spécifique. Ainsi, la température à laquelle survient cet accident servira à définir Tg, la température de transition vitreuse. Dans le cas de la figure III-5, nous trouvons:

$$Tg(V) = 105 \pm 2°C$$

De fait, Tg apparaît plutôt comme la température à partir de laquelle s'amorce la zone de transition où le matériau, hors d'équilibre, acquiert certains degrés de liberté. La largeur de cette zone est fonction de l'histoire thermodynamique. D'après nos résultats, cette

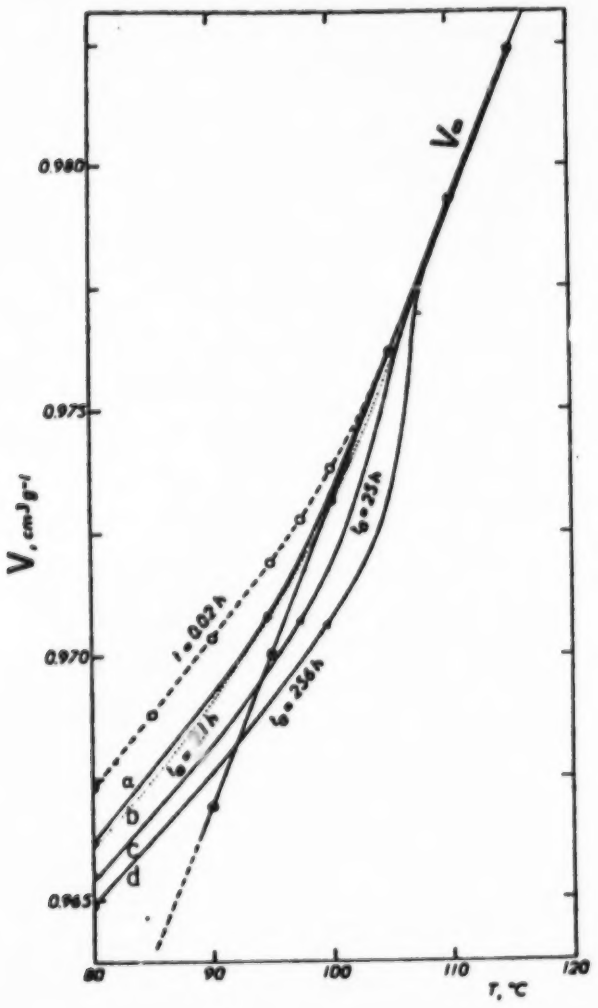


Fig. III-6: Variation isobare du volume spécifique (V) d'un polystyrène atactique au cours de réchauffes uniformes (courbe b, c, d) ($q = dT/dt = 0,017\,°C/s$) après trempe (de $T_0 = 105°C$ à $T_1 = 80°C$) et stabilisation isotherme à 80°C pendant les temps, t_a, indiqués. Les cercles indiquent les valeurs discrètes de V après des trempes répétées de T_0 à T_1 et un temps de stabilisation à T_1 de 0,02h. Une isobare de refroidissement (courbe a) ($q = 0,0025°C/s$) est aussi représentée. Enfin la droite avec les points noirs est la courbe d'équilibre c'est-à-dire celle que l'on obtiendrait avec une vitesse de refroidissement infiniment lente. (8)

zone s'étend jusqu'à une température voisine de 140°C. Afin de confirmer cette affirmation, nous avons calculé les différents coefficients de dilatation thermique ($\alpha = 1/V.dV/dT$) correspondant à la zone vitreuse, α_g, et à la zone liquide, α_l. Nous trouvons $\alpha_g = 1,3\ 10^{-4}$/°C dans l'intervalle de température allant de 0 à 100°C et $\alpha_l = 5,4\ 10^{-4}$/°C dans la zone entre 140 et 170°C. Ces valeurs sont en accord avec celles communément admises (1,5) pour le polystyrène à l'état vitreux (α_g) et liquide (α_l). Ainsi, se trouve confirmé que le domaine vitreux s'étend jusqu'à 105°C et que le domaine d'équilibre liquide se situe au dessus de 140°C.

Un dernier changement de pente apparaît sur la courbe V(T) à 175°C. Dans ce domaine, le liquide polymère est à l'état d'équilibre. Comme nous l'avons mentionné précédemment (I-1-b), différents auteurs ont également observé des changements de régime à une température supérieure à T_g. Bien que l'origine et la nature du processus mis en cause soient encore mal connues, il est convenu de le désigner par transition liquide-liquide. D'après la littérature, la température caractéristique de cette transition (T_{ll}) est telle que $T_{ll} = 1,2\ T_g$ (les températures étant exprimées en Kelvin). À partir de nos résultats, en attribuant à T_{ll} la valeur de 175°C, nous trouvons que $T_{ll} = 1,19\ T_g$. Bien que la variation du coefficient de dilatation à Tll [$\Delta\alpha = 1,7\ 10^{-4}$/°C] soit petite devant la variation observée à T_g [$\Delta\alpha = 4,1\ 10^{-4}$/°C] la précision de nos mesures nous permet d'affirmer que nous observons une manifestation significative de ce qui s'appelle transition liquide-liquide.

Ainsi, la mesure de l'épaisseur de l'échantillon, et donc du volume spécifique, nous permet de déterminer, de façon tout à fait classique, l'état de l'échantillon et la température de ses transitions. Jusqu'à 105°C, l'échantillon est vitreux. A cette température, il commence à se ramollir, mais le polymère fondu n'atteint l'équilibre thermodynamique qu'à partir de 140°C. A 175°C la transition liquide-liquide apparaît. Comme la mesure de volume spécifique est faite exactement au

même instant que les mesures ultrasonores, ces conclusions vont nous aider à interpréter les résultats ultrasonores.

β Mesure dynamique : Atténuation et vitesse

La figure III-7 présente les variations de la vitesse (v) et de l'atténuation (a) en fonction de la température. Quand la température augmente à partir de -125°C, la vitesse, dont la valeur initiale est de 2,4 km/s, diminue légèrement jusque vers 105°C où s'amorce une chute très rapide qui semble linéaire jusqu'à 140°C et sigmoïdale ensuite. Toujours à partir de -125°C, l'atténuation reste faible et à peu près constante jusque vers 105°C où se produit un changement de régime important qui conduit à un pic d'atténuation de grande amplitude (85 dB) dont le maximum est à 167°C.

En dessous de 105°C, comme l'indique le comportement de l'atténuation et de la vitesse, les pertes d'énergie dans l'échantillon sont très faibles. Le polymère, qui dans cette zone de température est vitreux, se comporte comme tout solide élastique.

Un changement de régime important, et pour la vitesse et pour l'atténuation, apparaît vers 105°C. Pour mieux définir ce comportement, nous avons "fait un gros plan" des caractéristiques de propagation de l'onde et du volume spécifique dans cette région. Cet agrandissement, présenté par la figure III-8, montre de façon très nette que la vitesse et l'atténuation sont modifiées dès le passage de la température de transition vitreuse $T_g(V)$. Ajoutons ici que toutes les expériences que nous avons conduites sur le polystyrène mais également sur d'autres matériaux, confirment cette "coïncidence". Ainsi, deux méthodes, l'une statique, la mesure du volume spécifique, l'autre dynamique, les mesures ultrasonores, permettent de définir une même température de transition vitreuse:

$$T_g(V) = T_g(a) = T_g(v) = 105°C = T_g$$

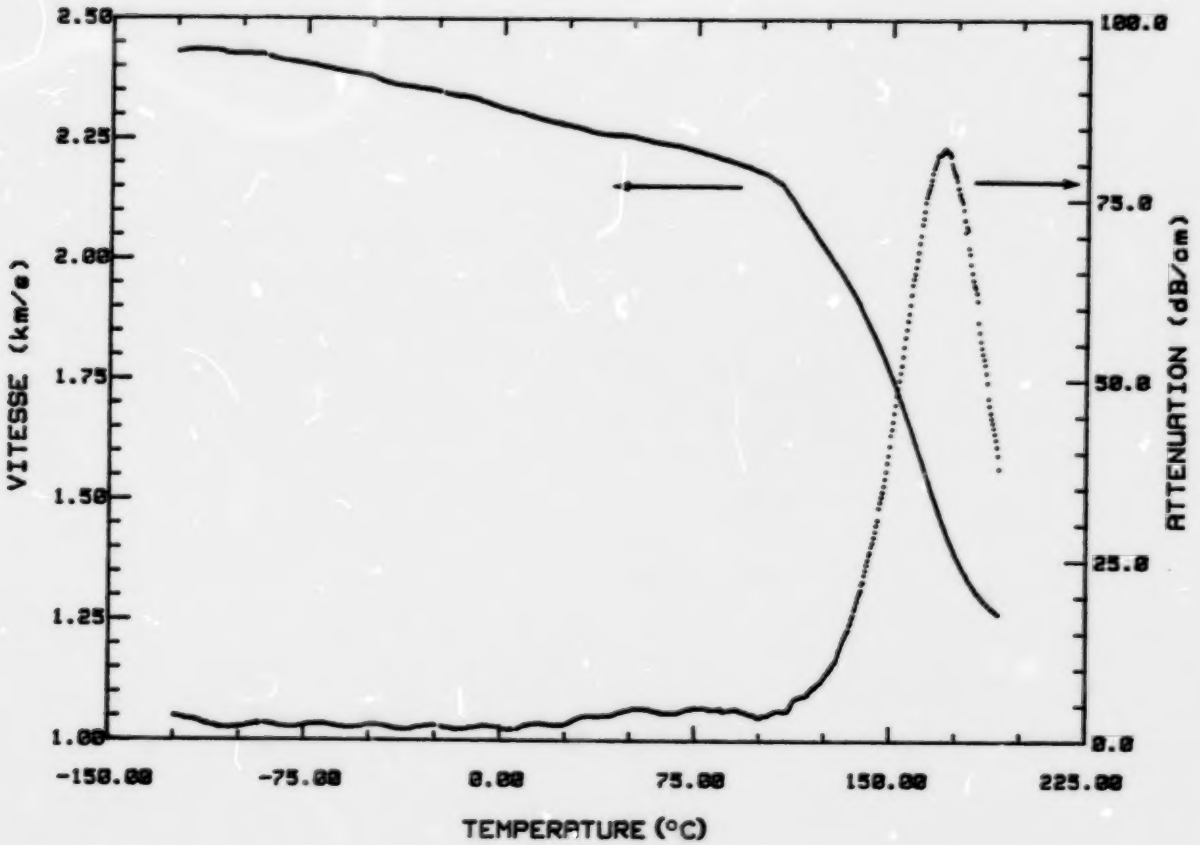


Fig. III-7: Variation thermique de la vitesse et de l'atténuation d'une onde ultrasonore, longitudinale de 2,5 MHz dans le polystyrène Styron D685, telle que mesurée avec notre montage. Les mesures ont été faites en même temps que celles du volume spécifique présentées figure III-5, c'est-à-dire lors d'une remontée en température à la vitesse de 2°C/min.

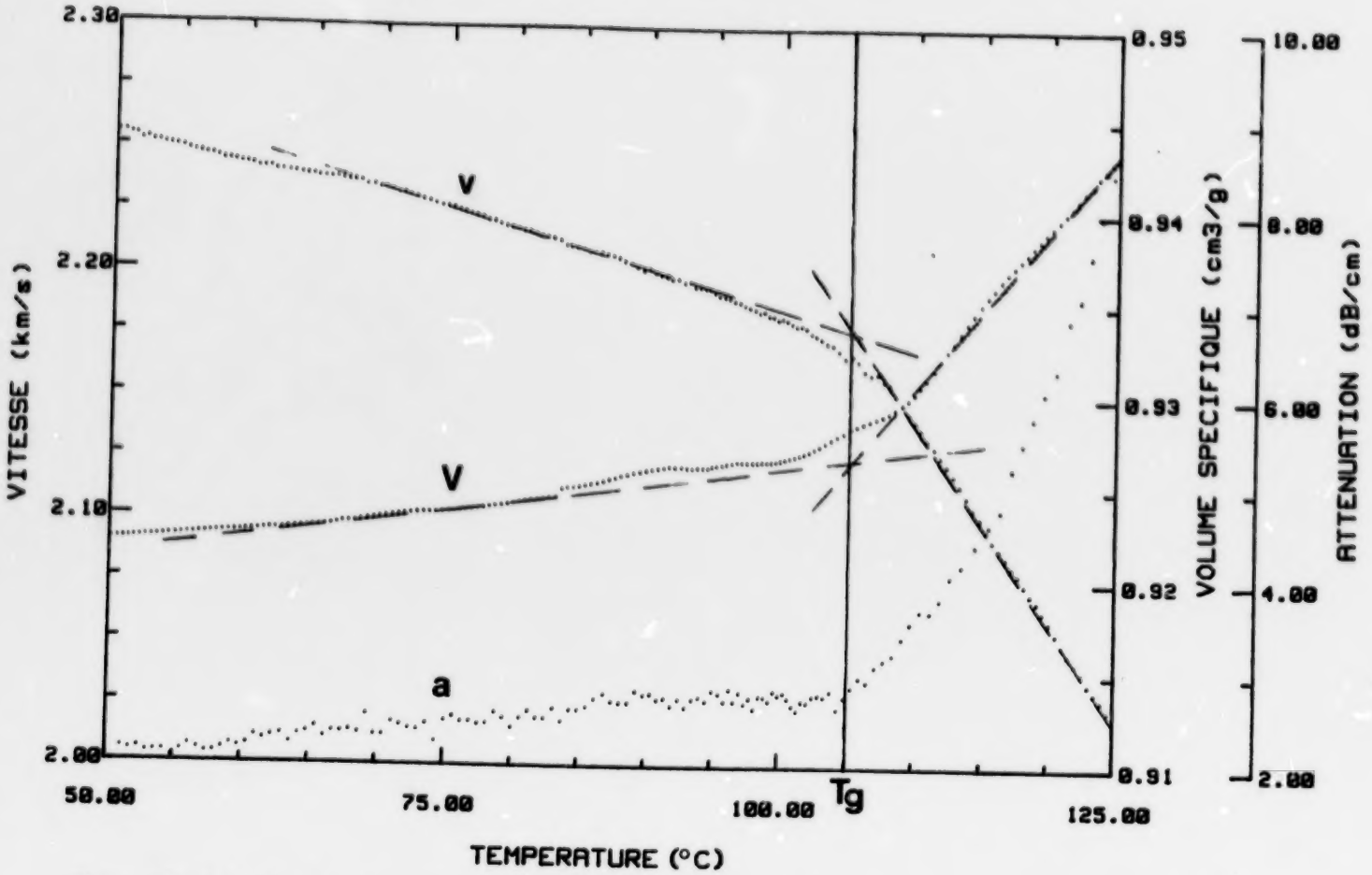


Fig. III-8: Détail des figures III-7 et III-5, présentant les variations thermiques de la vitesse (v), du volume spécifique (V) et de l'atténuation (a), dans la région de Tg.

Or, il est admis que la valeur de Tg dépend de l'échelle de temps de l'expérience. Afin de comprendre cette apparente contradiction, il suffit de remarquer qu'en fait l'échelle de temps qui doit être considérée est celle qui est définie par la vitesse de chauffage (2°C/min). Dans ce domaine de température les temps de relaxation, de mise en équilibre du matériau sont très longs devant la fréquence du son, de sorte que l'onde acoustique ne fait que sonder les propriétés instantannées du matériau au cours de son évolution thermique. Il s'agit là d'une hypothèse plausible, mais qui demande à être vérifiée. C'est ce que nous tenterons de faire dans notre approche des phénomènes cinétiques à la section III-2-f.

Quoiqu'il en soit, la propagation est fortement modifiée lors du passage de la transition vitreuse. Afin de fixer les idées de façon plus quantitative, comparons entre eux les changements de pente du volume spécifique, de la vitesse et de l'atténuation. Par analogie avec la dilatation thermique, $\alpha = d(\ln V)/dT$, nous calculons $v' = d(\ln v)/dT$ et $a' = d(\ln a)/dT$. D'après la figure III-7, nous trouvons pour les différences de pentes avant et après Tg:

$$\Delta\alpha = 7{,}5\ 10^{-4}/°C \qquad \Delta v' = 20\ 10^{-4}/°C \qquad \Delta a' = 0{,}4\ /°C$$

Nous constatons ainsi que les mesures acoustiques sont beaucoup plus sensibles que les mesures volumiques au comportement du matériau, à la transition vitreuse. De plus, comme la vitesse du son est une mesure assez facile à réaliser, la technique ultrasonore se présente comme un outil intéressant pour la mesure de T_g.

Alors que dans la zone de température entre 105 et 140°C, la vitesse varie de façon linéaire, comme le volume spécifique, nous observons un changement de comportement lorsque le matériau atteint l'état d'équilibre, c'est-à-dire au dessus de 140°C. Ceci apparaît clairement sur la figure III-9 où nous avons reproduit, à une échelle différente

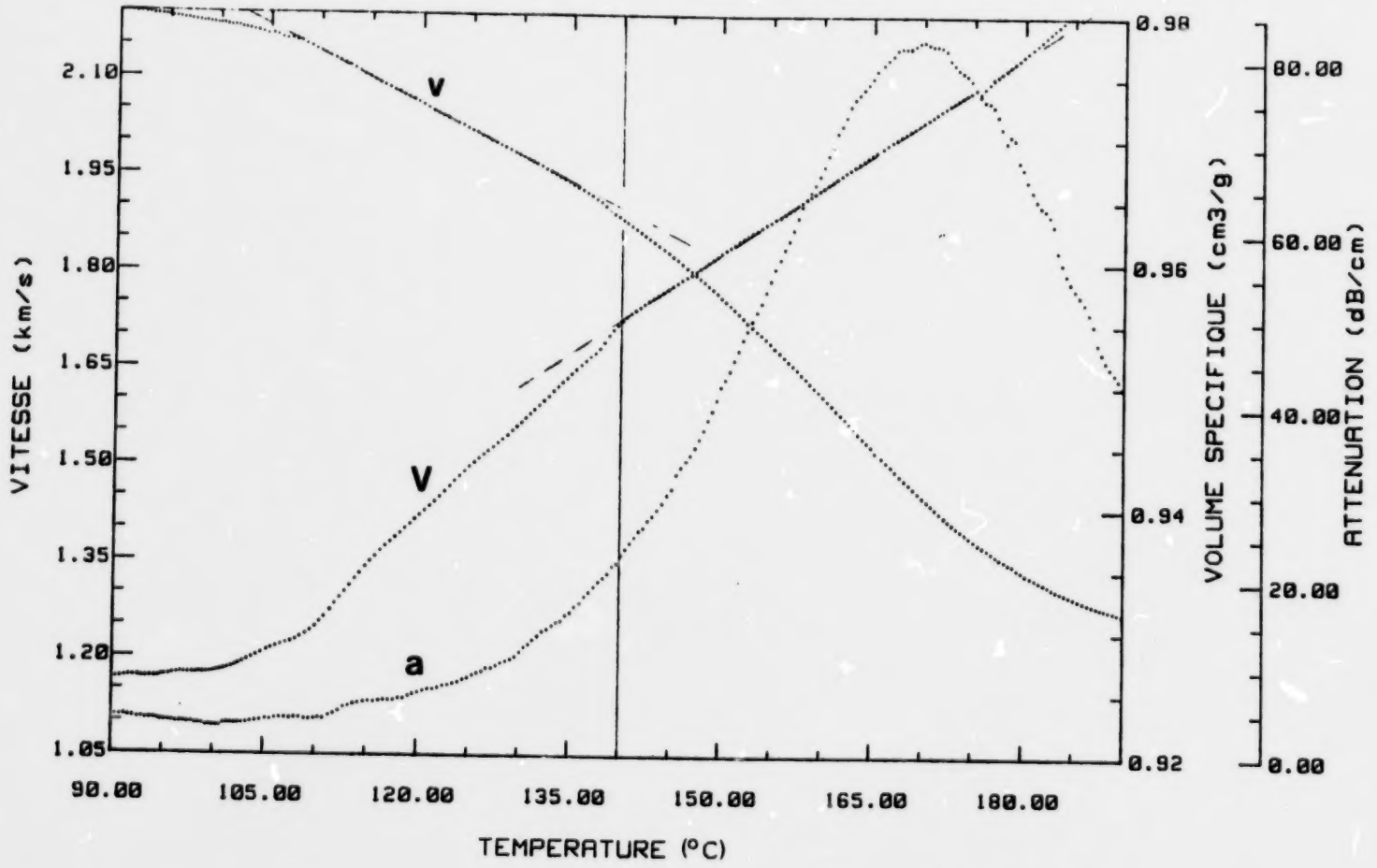


Fig. III-9: Détail des figures III-7 et III-5, présentant la variation thermique de la vitesse (v), du volume spécifique (V) et de l'atténuation (a), dans la région où le polymère retrouve l'équilibre thermodynamique.

les résultats des figures III-5 et III-7. Dans la zone au dessus de 140°C, la vitesse diminue sigmoïdalement et l'atténuation présente un maximum. Ce comportement est caractéristique d'une relaxation. Ici, il convient d'ajouter que ce comportement est parfaitement réversible (aux erreurs de la mesure près, soit ± 1 %): c'est-à-dire qu'il ne dépend pas du sens de variation de la température. Ceci confirmerait si besoin était, que le matériau est en équilibre thermodynamique.

Généralement, en relaxation mécanique, les mesures sont effectuées en faisant varier la fréquence, l'échantillon étant maintenu à l'équilibre à des températures fixes. Ce mode opératoire est imposé par le fait que la technique basse fréquence est sensible aux temps de relaxation longs qui dominent dans la zone de température au voisinage de T_g. Pour les ultrasons, les fréquences élevées déplacent la relaxation dans une zone de température où les temps de remise à l'équilibre sont courts devant le taux de variation de température. Ce fait justifie notre mode opératoire où l'échantillon est en fait à l'état d'équilibre thermodynamique. Même si une analyse détaillée s'impose, disons pour les fins de la discussion que la relaxation que nous observons semble relever d'une description du type $1/(1+i\omega\tau)$. Alors, en posant à priori que τ est une fonction de la température seule, notre technique se présente comme une méthode spectroscopique. Mais, plutôt que de faire varier ω, nous faisons varier τ en balayant la température, ce qui présente un avantage pratique indubitable.

Il est impossible pour l'instant de conclure sur l'origine des processus qui relaxent autrement qu'en disant qu'ils sont caractéristiques du liquide polymère. D'après les résultats, la relaxation haute fréquence apparaît comme le prolongement à haute température des manifestations observées à T_g. Il semble donc raisonnable d'avancer que la relaxation ultrasonore a son origine dans les temps de relaxation libérés à la transition vitreuse. Nous pouvons aussi nous interroger sur une éventuelle contribution de la transition β. En effet, partant

de la valeur de l'énergie d'activation ΔH = 145 kJ/mole attribuée à ce processus, nous calculons que pour notre fréquence (2,5 MHz), cette transition se manifeste vers 160°C. Ainsi, la relaxation que nous observons contiendrait l'information à la fois sur les mécanismes qui se bloquent à T_g et ceux qui dans le verre donnent lieu à la relaxation β. Une remarque finale s'impose au sujet de la transition liquide-liquide. Etant donné la valeur de l'énergie d'activation apparente attribuée à cette transition ΔH = 230 kJ/mole (1), à 2,5 MHz elle devrait se manifester vers 315°C. Ainsi, elle ne contribuerait pas à la relaxation observée à 160°C.

III-2-b Mode de cisaillement

Pour illustrer la propagation d'ondes de cisaillement dans le polystyrène, nous présenterons les résultats que nous avons obtenus avec une onde de 5 MHz, dans la plage de température allant de 20 à 200°C, à la même pression que précédemment, c'est-à-dire 225 bars.

Là encore, nous allons étudier le comportement du volume spécifique (Fig. III-10), de la vitesse et de l'atténuation (Fig.III-11). Nous constatons que lorsque la température croît, jusqu'à 105°C, le volume spécifique augmente légèrement alors que la vitesse diminue doucement et que l'atténuation reste faible et à peu près constante. A 105°C, les trois paramètres changent de régime, le volume commence à croître plus rapidement, la vitesse amorce une chute rapide et l'atténuation augmente très brusquement pour atteindre une valeur de 140 dB/cm à 140°C. A cette température nous perdons le signal qui n'est jamais rétabli même aux températures plus élevées.

Comme l'histoire thermodynamique de l'échantillon est la même que celle associée aux résultats que nous avons décrits dans le paragraphe précédent, le volume spécifique devrait présenter les mêmes accidents que précédemment, aux mêmes températures; c'est-à-dire la transition vitreuse à 105°C et le retour à l'équilibre thermodynamique à

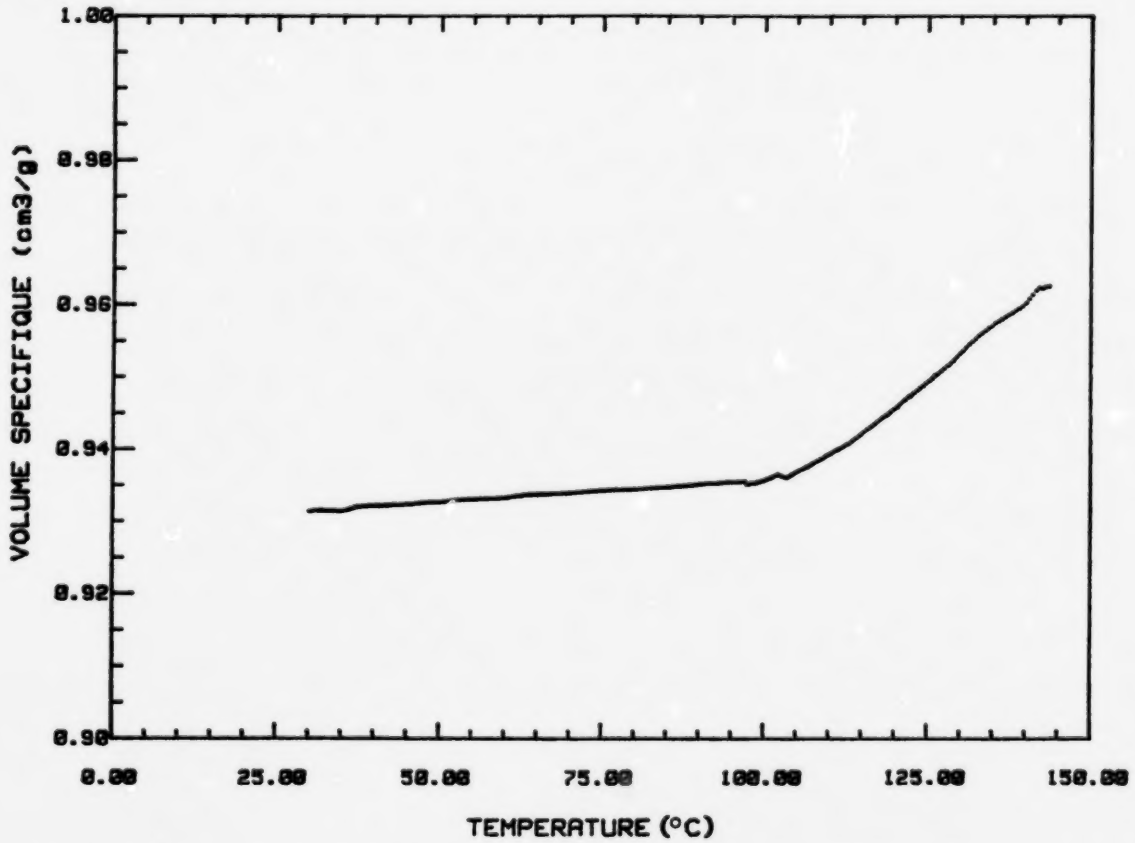


Fig. III-10: Volume spécifique du polystyrène Styron D685, en fonction de la température, lors d'une remontée en température à la vitesse de 2°C/min. La pression était de 225 bars.

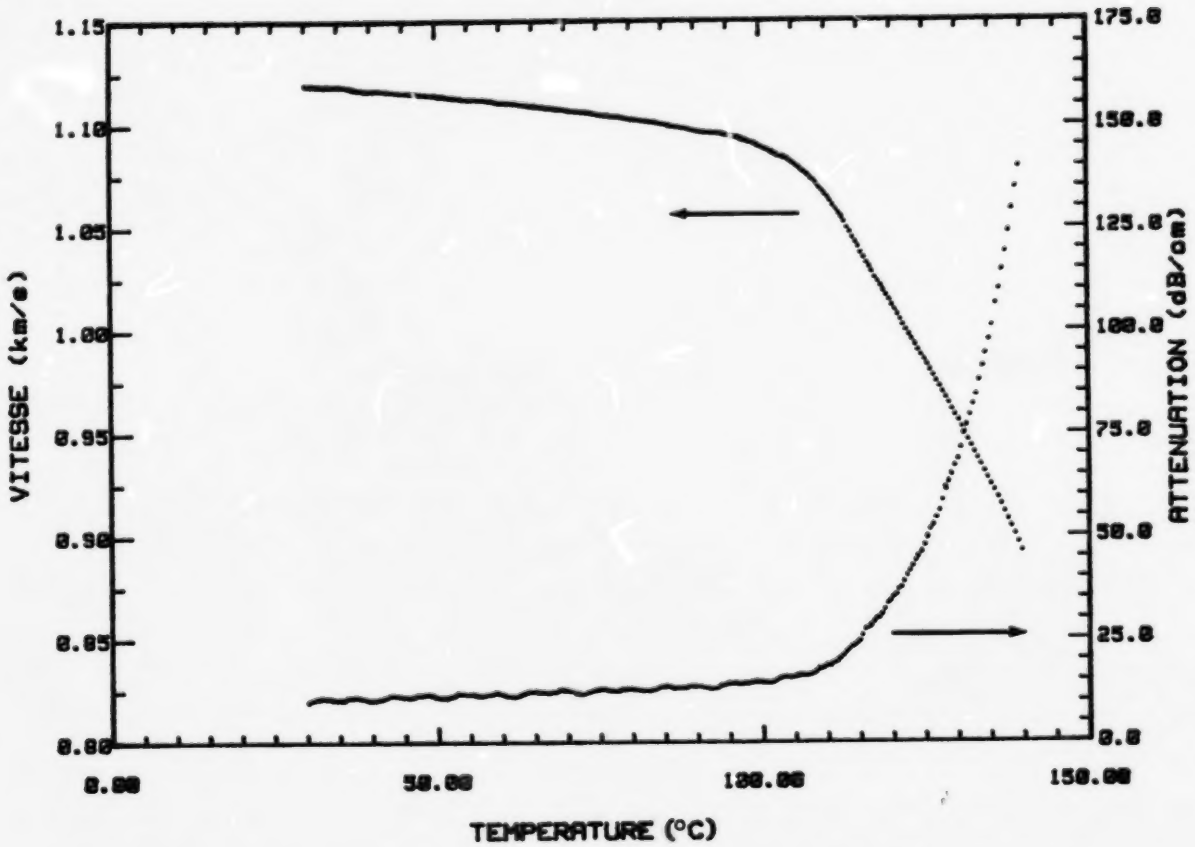


Fig. III-11: Variation thermique de la vitesse et de l'atténuation d'une onde ultrasonore transversale de 5 MHz, dans le polystyrène Styron D685, telles que mesurées avec notre montage. Ces mesures ont été faites en même temps que celle de volume spécifique présentée figure III-10, c'est-à-dire lors d'une remontée en température à la vitesse de 2°C/min.

140°C. C'est bien ce que nous observons.

En ce qui concerne l'atténuation et la vitesse, nous constatons que les variations sont semblables à celles obtenues avec des ondes longitudinales, mais que les valeurs sont différentes. En dessous de T_g, l'atténuation reste constante et assez faible, il n'y a donc presque pas de perte d'énergie dans l'échantillon. Le polymère se comporte comme tout solide élastique. Par contre, l'onde transversale se propage deux fois moins vite que l'onde longitudinale et elle est quatre fois plus atténuée.

Là encore c'est bien à la même température T_g, soit 105°C, qu'à lieu le changement de régime le plus important pour les trois paramètres que nous mesurons (Fig. III-12). L'amplitude de variations des caractéristiques de propagation de l'onde est encore plus importante que précédemment. En effet, si nous caractérisons les changements de pente qui apparaissent à T_g, de la même façon que pour les ondes longitudinales, nous trouvons des valeurs encore plus élevées pour l'atténuation et la vitesse:

$$\Delta v' = 50\ 10^{-4}/°C \qquad \text{et} \qquad \Delta a' = 1\ /°C$$

alors que $$\Delta \alpha = 7\ 10^{-4}/°C$$

Ainsi, les ondes de cisaillement sont aussi très sensibles aux réarrangements structuraux associés à la transition vitreuse.

Dans l'état actuel des choses, il est difficile de définir l'origine des valeurs très élevées de l'atténuation. Cependant, nous remarquons que la température 140°C, à laquelle l'atténuation devient si grande que le signal disparaît, correspond tout à fait à celle (140°C) où le matériau atteint l'équilibre thermodynamique (voir par exemple la figure III-5). Or, comme nous avons dit précédemment (II-2-a), les ondes de cisaillement ne peuvent pas se propager dans un liquide; et

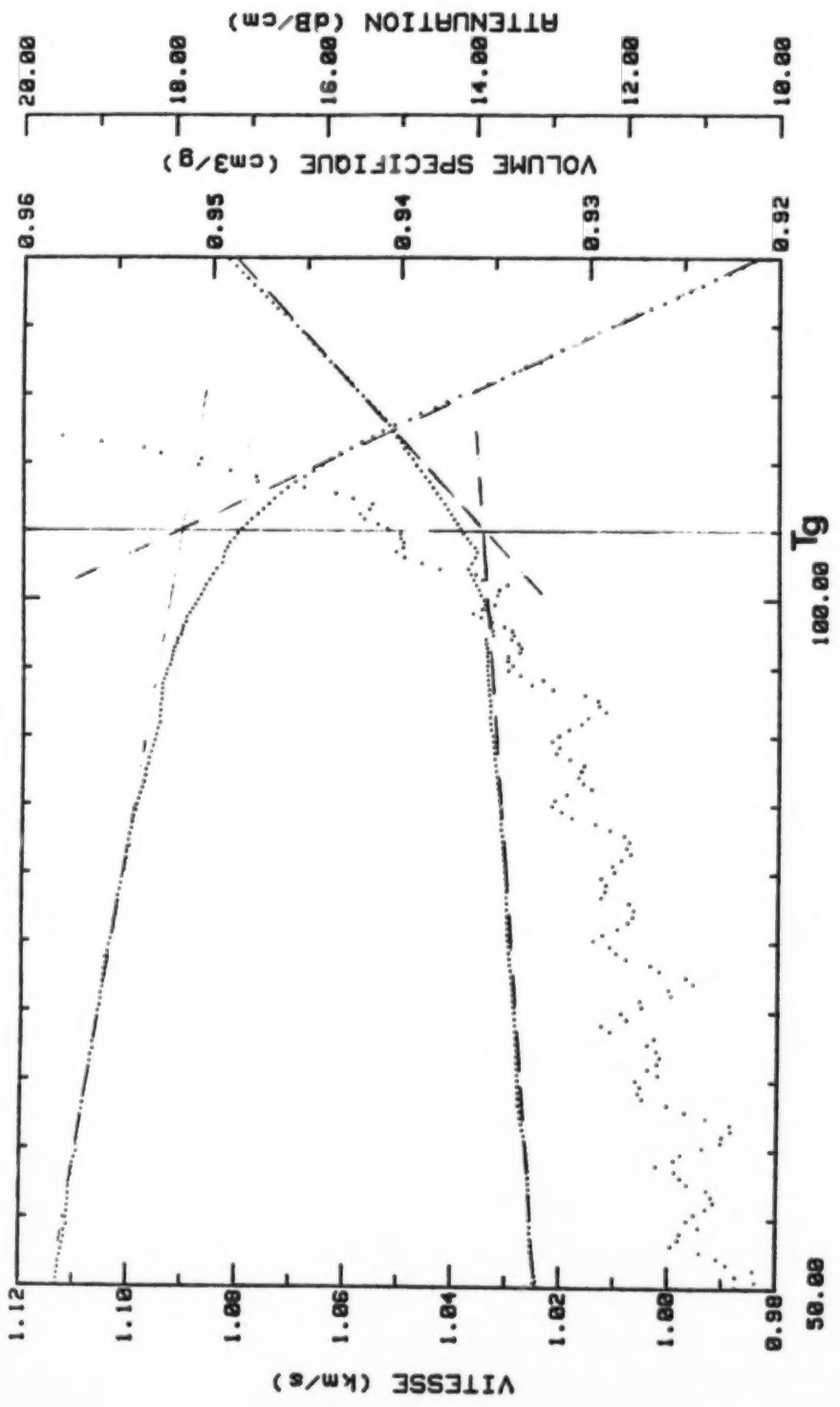


Fig. III-12 Détails des figures III-10 et III-11, présentant les variations thermiques de la vitesse (v), du volume spécifique (V) et de l'atténuation (a) dans la région de Tg.

ceci peut être considéré comme une définition de l'état liquide. Ainsi, le comportement observé pour l'atténuation pourrait s'interpréter par le fait que le polymère passe à l'état liquide à 140°C. De fait, une telle description n'est que sémantique et n'apporte guère à la compréhension de la transition vitreuse. Néanmoins, elle permet de définir des zones de comportement: En partant des températures élevées, le matériau se comporte d'abord comme un liquide visqueux; a plus basse température, entre 140 et 105°C se situe la zone de transition vitreuse où interviennent des mécanismes cinétiques de blocage; en dessous d'une température de transition vitreuse (T_g), le matériau est figé à l'état vitreux.

III-2-c Résultats en termes de modules

Maintenant que nous avons décrit les caractéristiques mesurées par notre montage, nous allons montrer comment volume spécifique, vitesse et atténuation se traduisent en termes de modules mécaniques et comment ces grandeurs se comparent aux résultats plus classiques obtenus à basses fréquences. De fait, le module qui représente le couplage entre le champ de contrainte et la déformation est une notion plus fondamentale que ne le sont la vitesse et l'atténuation et de ce fait,plus utiles pour l'interprétation des résultats.

Les expressions qui permettent de calculer les modules en fonction des paramètres mesurés dans notre expérience ont été données plus haut (II-3-b). Sachant que pour les calculs, nous avons effectivement utilisé les expressions dans leur forme complète, pour les fins de la discussion, nous utiliserons les formes simplifiées correspondant à la condition $a\lambda \ll 1$. Elles s'appliquent à nos conditions expérimentales puisque nous avons toujours $a\lambda < 0{,}1$. Dans ce cas, les parties réelle (C'), et imaginaire (C"), du module, ainsi que l'angle de perte (tgδ) sont donnés par:

$$C' = \rho v^2 \qquad \text{et} \qquad C'' = 2\rho a v^3/\omega = 2C' av/\omega$$

$$tg\delta = C''/C' = 2av/\omega$$

où l'on voit que la partie réelle du module ne dépend pas de l'atténuation, alors que la partie imaginaire est une fonction cubique de la vitesse.

Nous avons vu également, au paragraphe II-3-b, qu'en fonction du mode de propagation, les modules C' et C" s'interprètent en termes de modules longitudinal (L*) ou de cisaillement (G*) tels que:

$$L^* = L' + i\,L'' = (B' + 4G'/3) + i\,(B''+ 4G/3)$$

$$G^* = G' + i\,G''$$

où $B^* = B' + i\,B''$ est le module de compressibilité hydrostatique. Ces expressions permettent de calculer le module de Young:

$$E^* = E' + i\,E'' = 9B^*G^*/ (3B^*+G^*)$$

a **Module longitudinal**

Les figures III-13 et III-14 montrent l'évolution avec la température (entre 40 et 215°C) des parties réelle et imaginaire du module longitudinal et de la tgδ associée. Ces résultats correspondent aux mesures longitudinales que nous venons de décrire (Fig. III-5 et III-7). Nous constatons que la variation du module de conservation, L', avec la température est semblable à celle de la vitesse (v) (Fig. III-7) alors que le module de perte, L", et tgδ ont un comportement similaire à celui de l'atténuation. Les températures associées au maximum de L" (162°C) et de tgδ (167°C) sont légèrement différentes, car tgδ dépend essentiellement de l'atténuation alors que L" est aussi une fonction du cube de la vitesse. Le même décalage est observé en rhéologie. Il provient du fait qu'à la fois les parties réelles et imaginaires changent rapidement lors de la relaxation (6).

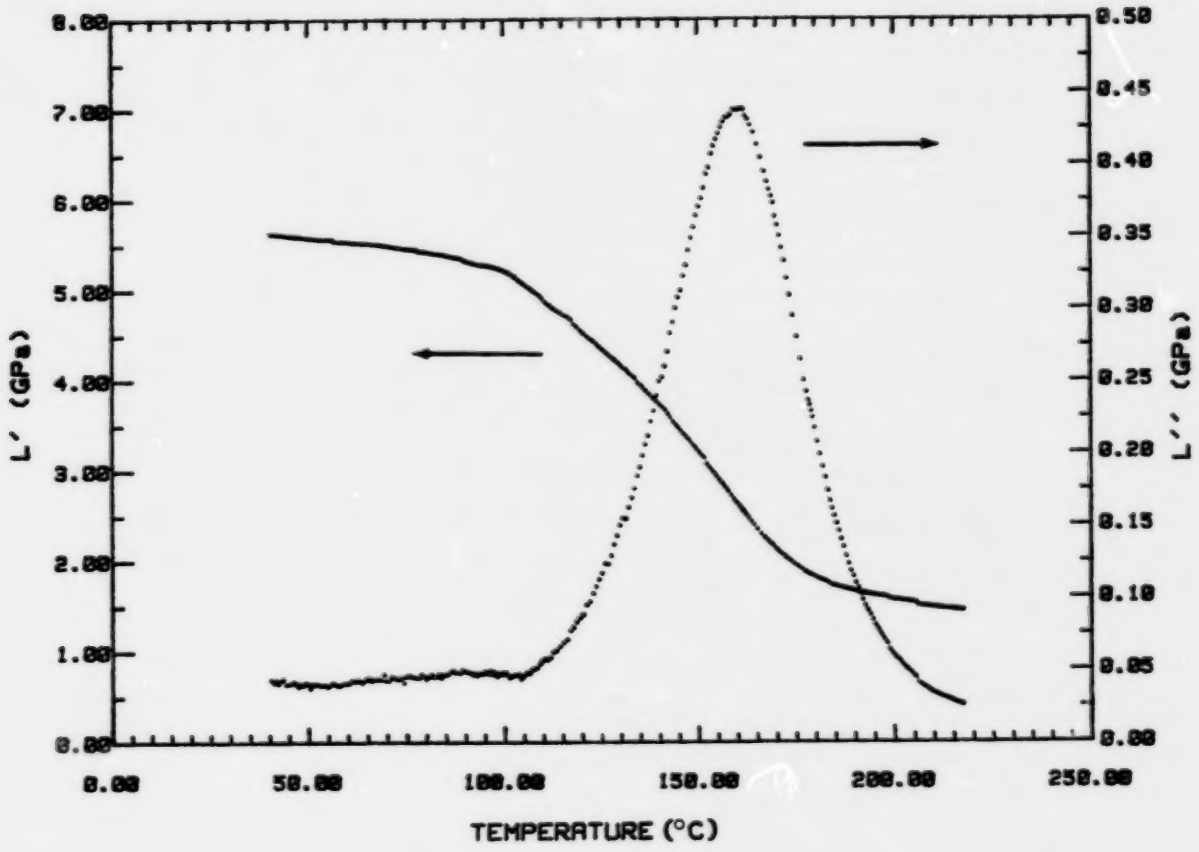


Fig. III-13: Variation thermique, des parties réelle (L') et imaginaire (L") du module longitudinal calculées à partir des caractéristiques de propagation d'une onde longitudinale de fréquence 2,5 MHz. Les mesures (Fig. III-5 et III-7) ont été faites lors d'une remontée en température à la vitesse de 2°C/min.

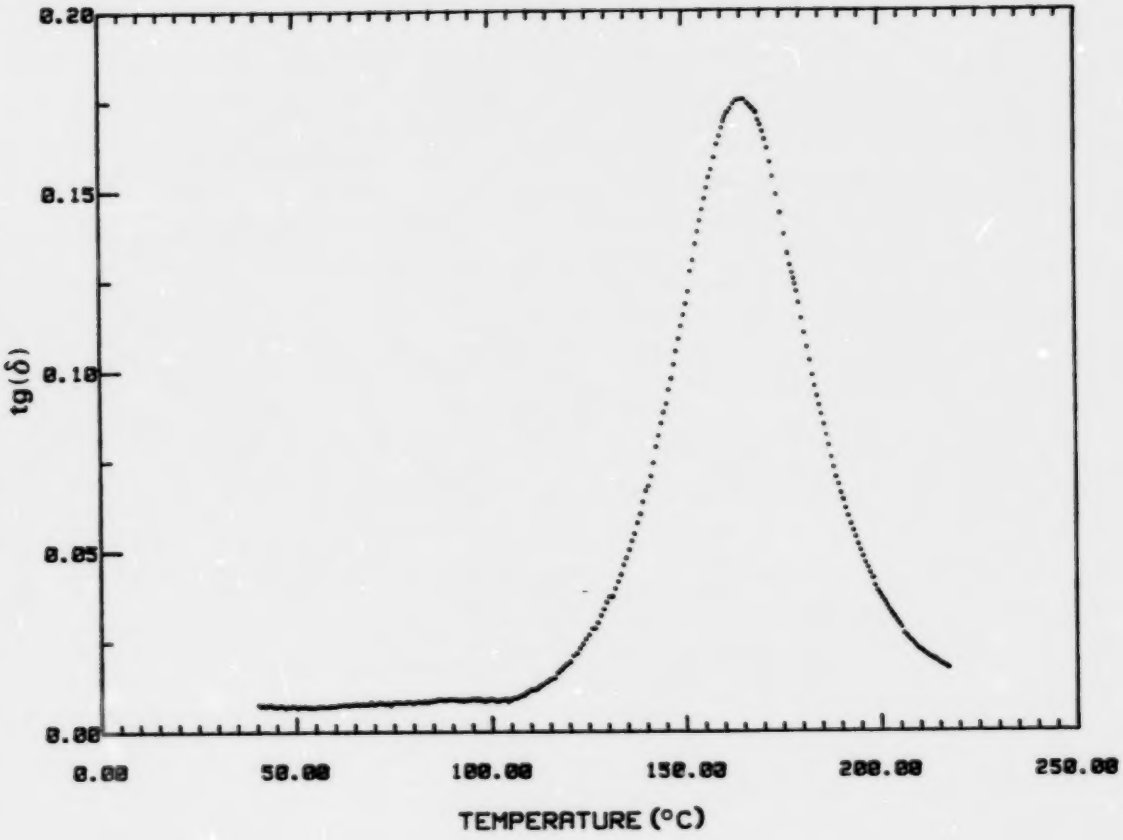


Fig. III-14: Variation, en fonction de la température, de la tangente de l'angle de perte mécanique associée au module longitudinal dont les parties réelle et imaginaire sont présentées à la figure précédente.

Dans le domaine que nous avons défini précédemment comme élastique ($T<Tg(V)$), nous constatons que le module a le comportement caractéristique d'un matériau élastique, à savoir, la partie imaginaire est faible et à peu près constante et la partie réelle est élevée et diminue très légèrement lorsque la température augmente. De fait la variation relative de L' avec la température est du même ordre de grandeur que celle d'un métal tel que l'aluminium ($-1,33\ 10^{-4}$/°C pour le polystyrène et $-0,8\ 10^{-4}$/°C pour l'aluminium). Ainsi, dans cette région nous mesurons le module non-relaxé (C_u, fig.I-10), correspondant à des temps de relaxation du matériau qui sont très grands devant l'échelle de temps de l'expérience.

$L_u = 5,5$ GPa

A Tg(V) survient un net changement de régime pour les parties réelle et imaginaire du module. Ainsi apparaît plus clairement l'idée annoncée précédemment selon laquelle dès Tg, le matériau subit des réarrangements de structure qui se traduisent par un ramolissement que les ultrasons mesurent de façon instantanée.

Au dessus de 140°C, le liquide polymère est à l'équilibre thermodynamique et le comportement est typique d'une relaxation: la partie réelle varie de façon sigmoïdale alors que la partie imaginaire présente un maximum très prononcé. Si nous admettons que la relaxation est de la forme $1/(1+i\omega\tau)$, nos résultats permettent de distinguer clairement, lorsqu'augmente la température, le régime élastique correspondant à $\omega\tau \gg 1$ (temps de relaxation, τ, longs), la région du pic où $\omega\tau = 1$ et la zone caoutchoutique correspondant à $\omega\tau \ll 1$ (temps de relaxation courts). Ainsi, de la même façon que nous avions pu définir le module non-relaxé $L_u = 5,5$ GPa correspondant à $\omega\tau \gg 1$, nous mesurons le module relaxé L_r correspondant à $\omega\tau \ll 1$. D'après la figure III-13, nous trouvons:

$L_r = 1,5$ GPa

β Module de cisaillement

Comme nous l'avons dit précédemment, que les ondes soient longitudinales ou transversales, les évolutions de leurs caractéristiques de propagation, avec la température, sont tout à fait semblables. Par contre, les ordres de grandeurs diffèrent, de sorte que les valeurs des modules longitudinaux et transversaux seront différentes, bien que leurs comportements soient semblables. C'est ce que montrent les figures III-15 et III-16, où sont représentées l'évolution avec la température des parties réelles et imaginaire des modules longitudinal et transverse mesurées avec des ondes de 2,5 MHz.

En ce qui concerne la partie réelle (Fig. III-15), nous constatons qu'effectivement L' et G' ont le même comportement mais que G' est environ quatre fois plus petit que L'. Aussi, d'après la définition de L, le module de compression est presque 3 fois plus grand que le module de cisaillement.

Comme précédemment, nous pouvons considérer qu'à des températures inférieures à Tg(V), le module mesuré est le module non-relaxé G_u. Vers 20°C, les techniques basses fréquences mesurent aussi le module non-relaxé, et les ordres de grandeur ne devraient pas dépendre de la technique de mesure. Or, à 30°C nous trouvons:

- à 2.5 MHz $G_u = 1,4$ GPa et $L_u = 5,5$ GPa

  donc, $B_u = 3,6$ GPa et $E_u = 3,7$ GPa

- à basse fréquence, d'après les résultats obtenus avec le pendule de Rheometrics et le DMTA de Polymer Laboratories:

  $G_u = 1,35$ GPa et $E_u = 3,2$ GPa

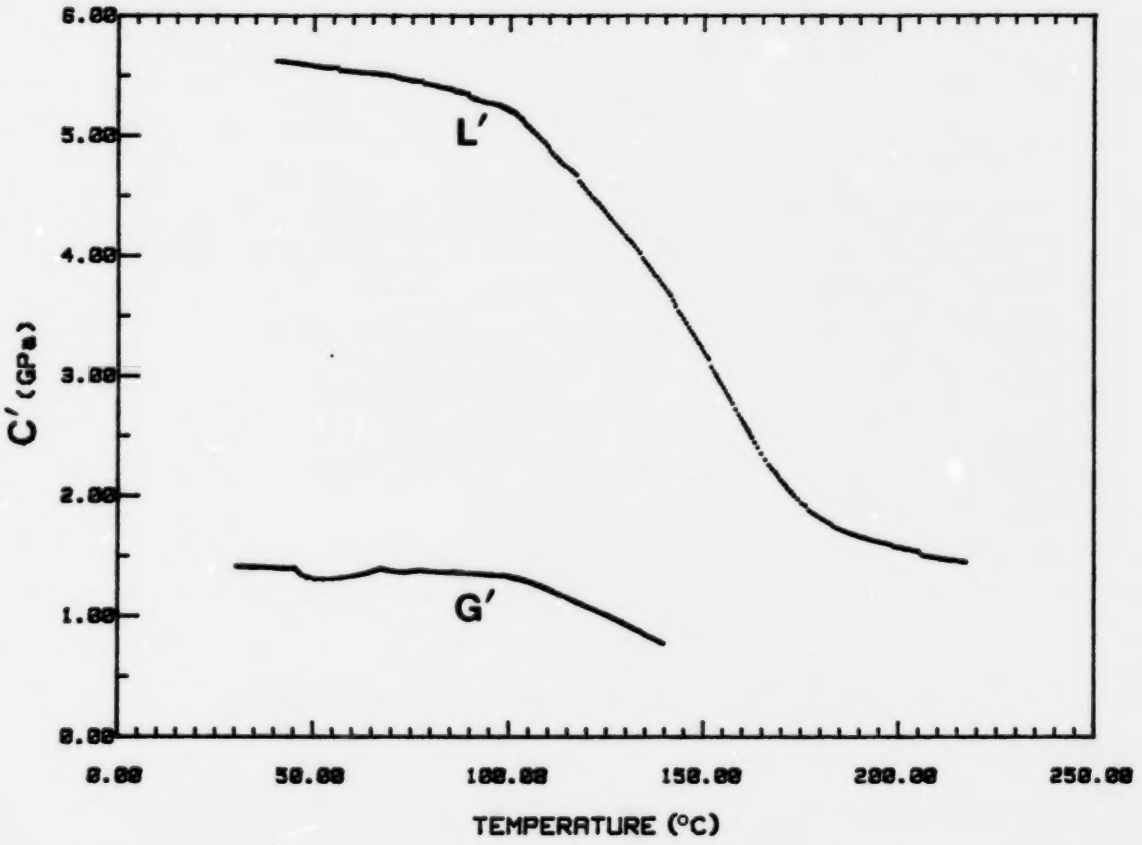


Fig. III-15: Variation thermique de la partie réelle des modules longitudinal (L') et transverse (G') mesurées à 2.5 MHz dans des conditions expérimentales identiques.

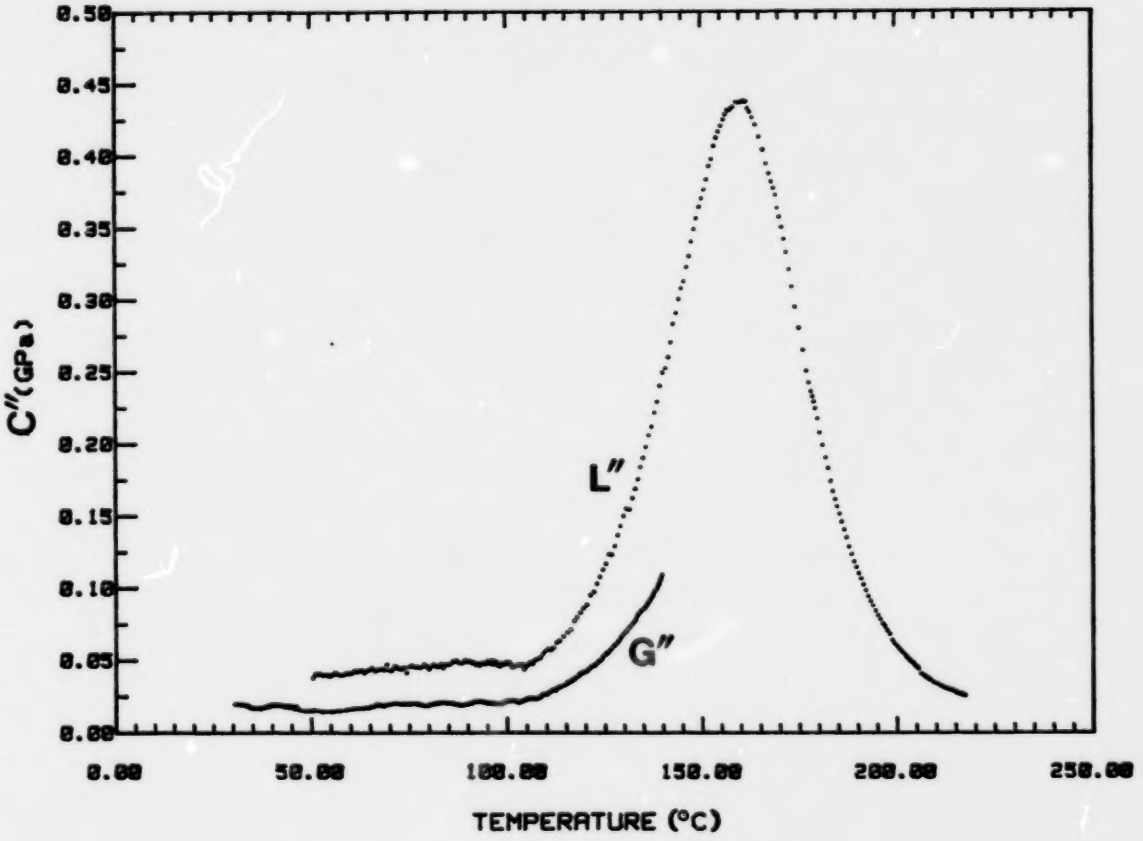


Fig. III-16: Variation thermique de la partie imaginaire des modules longitudinal (L") et de cisaillement (G") mesurées à 2,5 MHz, dans des conditions expérimentales identiques.

L'accord est donc très bon; notre technique nous permet d'obtenir les valeurs absolues des modules avec une précision satisfaisante.

γ Discussion

Comme il a été dit plus haut, le module longitudinal L comprend à la fois la compressibilité hydrostatique (B) et le cisaillement (G): $L = B + 4G/3$. L devrait donc toujours être supérieur à G. Pour fin de comparaison, nous avons reporté sur les figures III-15 et III-16 les parties réelles et imaginaires des deux modules $L^* = L' + i\,L''$ et $G^* = G' + i\,G''$. Nous constatons qu'effectivement L' (L") est plus grand que G' (G"). Il devrait en être ainsi à toutes les températures, y compris dans la zone au dessus de 140°C où G* n'est pas accessible.

Ici, nous sommes maintenant en mesure de compléter la discussion que nous avions abordée précédemment concernant le comportement des ondes de cisaillement au dessus de 140°C. Par analogie avec la relaxation observée pour les ondes longitudinales, nous pouvons penser que si le matériau pouvait transmettre les ondes de cisaillement au-delà de 140°C, la partie réelle du module, G', continuerait de diminuer, alors que la partie imaginaire, G", décrirait un maximum pour diminuer ensuite vers les hautes températures. De fait, en extrapolant nos résultats pour la vitesse et l'atténuation, nous prévoyons que $G'' = 2a\rho v^3/\omega$ atteindrait une valeur maximale (G"=0,2 GPa) vers 160°C. Ainsi, au delà de 160°C, G" doit diminuer au moins comme L" et nous pourrions nous attendre à ce que la transmission soit rétablie à des températures voisines de 180/190°C. Or, il n'en est rien. L'atténuation demeure élevée. Autrement dit, le matériau se comporte comme un liquide dont la rigidité, G', est si faible que les ondes de cisaillement sont rapidement amorties et ne peuvent se propager que sur des distances faibles. D'ailleurs il est communément admis de considérer le matériau comme étant un liquide dès que la rigidité de cisaillement est inférieure à une valeur voisine de 1 GPa, or lorsque nous perdons le signal, G'=0,75 GPa.

A partir de nos résultats nous pouvons tenter d'apporter un élément de réponse quant à la pertinence de mesurer l'un ou l'autre des modules (longitudinal, compression, cisaillement ou Young). Lorsque nous considérons le module longitudinal, nous devons, comme indiqué précédemment, tenir compte du fait que L'= B'+4G'/3 et L"= B"+4G"/3. En examinant les résultats pour les parties réelles, représentés sur la figure III-15, nous constatons que le rapport B'/G' est partout supérieur à l'unité; il augmente depuis B'/G'= 2,5 à 100°C jusqu'à B'/G'= 3,3 à 140°C. Ainsi la contribution de G' à la valeur de L' passe de 4G'/3L'= 0,37 à 100°C, à 4G'/3L'= 0,27 à 140°C. En procédant de la même façon pour les parties imaginaires de la figure III-16, nous trouvons que B"/G"= 1,16 à 100°C et B"/G"= 1,04 à 140°C, alors que la contribution de G" à la valeur de L" passe de 4G"/3L"= 0,53 à 100°C, à 4G"/3L"= 0,56 à 140°C.

Ainsi, nous voyons que sans être négligeable, la contribution du cisaillement ne domine pas pour autant le comportement du module longitudinal. Pour ce qui est de la partie réelle, les résultats montrent que le polymère fondu ne peut pas être considéré comme incompressible; et pour ce qui est de la partie imaginaire des modules, nous devons constater que les pertes associées à la compression sont au moins égales à celles associées au cisaillement. Ce dernier point avait déjà été souligné par différents auteurs (7,8) qui ont observé que pour certains polymères les pertes dues aux réarrangements structuraux (compression) étaient nettement supérieures aux pertes de cisaillement. Ceci peut être exprimé en termes de viscosité dynamique. Par analogie avec la notion classique de la viscosité de cisaillement dynamique définie par $\eta_c(\omega)= G"/\omega$, nous définissons la viscosité de compression volumique reliée au réarrangement de la structure, par $\eta_b=B"/\omega$. À la température de 140°C, η_c = 7 Pl (700 cPl) et η_b=6,4 Pl (640 cPl) ce qui illustre bien le fait que pour être complète, la définition de la viscosité doit contenir les deux termes.

D'autre part, tous les résultats que nous avons obtenus par notre technique montrent que le comportement observé pour les modules L' et G' d'une part et L" et G" d'autre part (et donc pour B et E) est intimement relié à celui du volume spécifique. Ainsi, nous pouvons dire que les mouvements associés à la réorganisation de la structure (L, B et E) dépendent du volume libre de la même façon que les mouvements associés au cisaillement (G).

Il ressort de tout ceci que pour des études phénoménologiques, la mesure de l'un ou l'autre des modules fournit les renseignements suffisants. Cependant, il reste à franchir une étape supplémentaire avant que de pouvoir décider si cette conclusion s'applique dans le cadre d'une approche microscopique. En effet, seule une étude poussée du spectre des temps de relaxation pourra éventuellement indiquer si les mouvements impliqués sont les mêmes pour chacun des modules.

Ainsi, tout en restant dans le cadre phénoménologique, il a été indiqué à la section I-3-c que la relaxation du module pouvait se décrire à partir d'une distribution de temps de relaxation définie par le poids statistique $H(\tau)$. Ceci conduit à exprimer le module de perte sous la forme:

$$L'' = \int_0^\infty H(\tau)\ \omega\tau/\ (1+\omega\tau)\ d(\ln\tau)$$

et à définir une énergie moyenne par:

$$\langle 1/Em \rangle^{-1} = \int_0^\infty H(\tau)\ 1/Em\ d\tau$$

Cette énergie se calcule à partir de l'aire sous la courbe du module de perte en fonction de l'inverse de la température, car:

$$\langle 1/Em \rangle^{-1} = (L_r - L_u)\ R\pi/2 \int_0^\infty L''\ d(1/\tau)$$

où R est la constante des gaz parfaits.

Ainsi, à partir de l'aire sous la courbe de la partie imaginaire du module longitudinal en fonction de l'inverse de la température en Kelvin, nous trouvons que $\langle 1/Em \rangle^{-1}$ = 460 kJ/mole. Cette détermination de l'énergie est intéressante car elle n'impose pas de condition sur la distribution de temps de relaxation; l'énergie trouvée est une énergie moyenne qui tient compte de la distribution.

D'après la littérature (1) cette valeur est en accord avec l'énergie d'activation apparente associée à la transition vitreuse. Nous ne pouvons comparer directement cette valeur d'énergie avec celle associée aux mesures de relaxations mécaniques. Dans ce cas, en effet soit il est impossible d'obtenir un pic de relaxation complet, soit il est très difficile de définir une ligne de base car les valeurs de la partie imaginaire du module différent beaucoup entre la région où $\omega\tau \gg 1$ et celle où $\omega\tau \ll 1$. Nous sommes donc obligés d'avoir recours à la variation de la température du maximum de E" et G" avec la fréquence pour déduire l'énergie d'activation apparente grâce à la loi d'Arrhénius. Cette méthode a l'inconvénient de faire l'hypothèse d'un seul temps de relaxation. Quoiqu'il en soit, elle nous permet de trouver que les résultats obtenus en relaxation mécanique évoluent selon une énergie d'activation de 440 kJ/mole pour le DMTA et de 490 kJ/mole pour le pendule de torsion. L'accord entre ces valeurs et celle que nous avons calculée avec les résultats de notre technique ultrasonore apparaît comme une une évidence supplémentaire du lien entre la relaxation ultrasonore et la transition vitreuse. De plus, cet accord va dans le sens de ce que nous avons dit sur la similitude de comportement pour les différents modules.

Pour terminer, il est intéressant de noter les implications pratiques reliées à notre discussion. Les résultats obtenus avec les ultrasons sont en bon accord avec ceux trouvés par des techniques classiques, ce qui confirme l'intérêt de la technique ultrasonore pour la caractérisation des polymères. Mais, en plus de permettre la mesure des mêmes quantités que celles issues de méthodes plus classiques, les ultrasons permettent la mesure des propriétés de compression ou d'élon-

gations. Ces renseignements sont d'une importance capitale pour tout ce qui a trait à la description de l'écoulement des polymères. En particulier, comme nous l'avons noté plus haut les polymères fondus sont compressibles et les pertes associées à la compression sont importantes. Or, il existe peu de techniques qui permettent de mesurer ces quantités. Ainsi, les extensiomètres donnent accès au module d'Young, E, qui en fonction de B et G s'exprime par E = 9BG / (3B+G). Lorsque G est petit par rapport à B, E=3G de sorte que la mesure ne donne pas vraiment accès à B; dans ce cas, la technique ultrasonore par le biais du module longitudinal L = B + 4G/3 donne par contre directement accès à B lorsque G est petit, ce qui est le cas du polymère à l'état liquide.

III-2-d Effet de la fréquence

La plupart des études sur les polymères se réfèrent de près ou de loin à des mesures de relaxations qui constituent un outil puissant pour l'étude des propriétés mécaniques. Dans ces techniques du type pendule de torsion, plateaux oscillants ou poutres de flexion, la plupart des expériences consistent à faire varier la fréquence, $\omega = 2\pi f$, dans une zone comprise entre 0,02 Hz et 20 Hz, la température de l'échantillon étant maintenue constante. Très tôt, les auteurs ont pris conscience que les résultats obtenus à différentes températures pouvaient se traduire en termes de variables réduites T/Tr et $a_T\omega$ où Tr est une température de référence quelconque et a_T une constante caractéristique du polymère mais qui dépend de la température. Ainsi, les résultats pour les modules, G' et G", sont le plus souvent présentés sous la forme de courbes maîtresses uniques correspondant à $G'(a_T\omega)$ et $G"(a_T\omega)$ à la température de référence Tr.

Par la suite, les théories moléculaires de Rouse pour les polymères ont suggéré une explication empirique à l'existence des variables réduites: toutes les contributions à G' sont proportionnelles à T/V et tous les temps de relaxation obéissent à la même loi de température. Ainsi, passer de T à la température réduite Tr revient à multiplier G' par TrV/TVr et l'échelle des fréquences par a_T. Finalement, on en est

venu à une description de ce comportement en termes de volume libre V_f. Cette approche, due à Williams, Landel et Ferry (WLF), est probablement la plus communément utilisée pour la description des polymères au voisinage de T_g. En fait, l'existence d'une température de référence ou température critique T_∞ se ramène à une description des temps de relaxation en termes d'une fonction type Vogel-Fulcher:

$$\tau = \tau_0 \exp(A / (T - T_\infty))$$

Les techniques ultrasonores peuvent utiliser différentes fréquences (0,5 à 20 MHz pour notre expérience). Cependant, elles ne permettent pas de couvrir une plage aussi étendue que celle de relaxations mécaniques. Néanmoins, l'étude de l'influence de la fréquence s'impose, et nous présenterons ici nos premiers résultats portant sur l'étude que nous avons entreprise.

A cet effet nous avons porté à la figure III-17 les parties réelles (L') et imaginaires (L") des modules mesurées à 2,5 et 7,5 MHz dans des conditions expérimentales identiques à celles des résultats présentés précédemment. Nous observons sur la figure III-17 que dans les régions des plus basses températures, jusqu'aux environs de 100°C, les valeurs des modules sont essentiellement indépendantes de la fréquence. Dans cette zone, où le polymère est vitreux, la dispersion est faible et le matériau se comporte de façon élastique.

A la température de 105°C (la même pour les deux modules, aux erreurs expérimentales près, disons $\mp$ 1°C) s'amorce la diminution de la partie réelle des modules, L'(2,5 MHz) et L'(7,5 MHz), comportement caractéristique de la transition vitreuse. Au même endroit, les parties imaginaires, L"(2,5 MHz) et L"(7,5 MHz) commencent à augmenter. Ici, nous saurions gré au lecteur de bien vouloir ignorer le petit incident qui est d'origine purement instrumentale.

Lorsque la température continue d'augmenter, les modules correspondants à chacune des fréquences se distinguent. Pour les modules

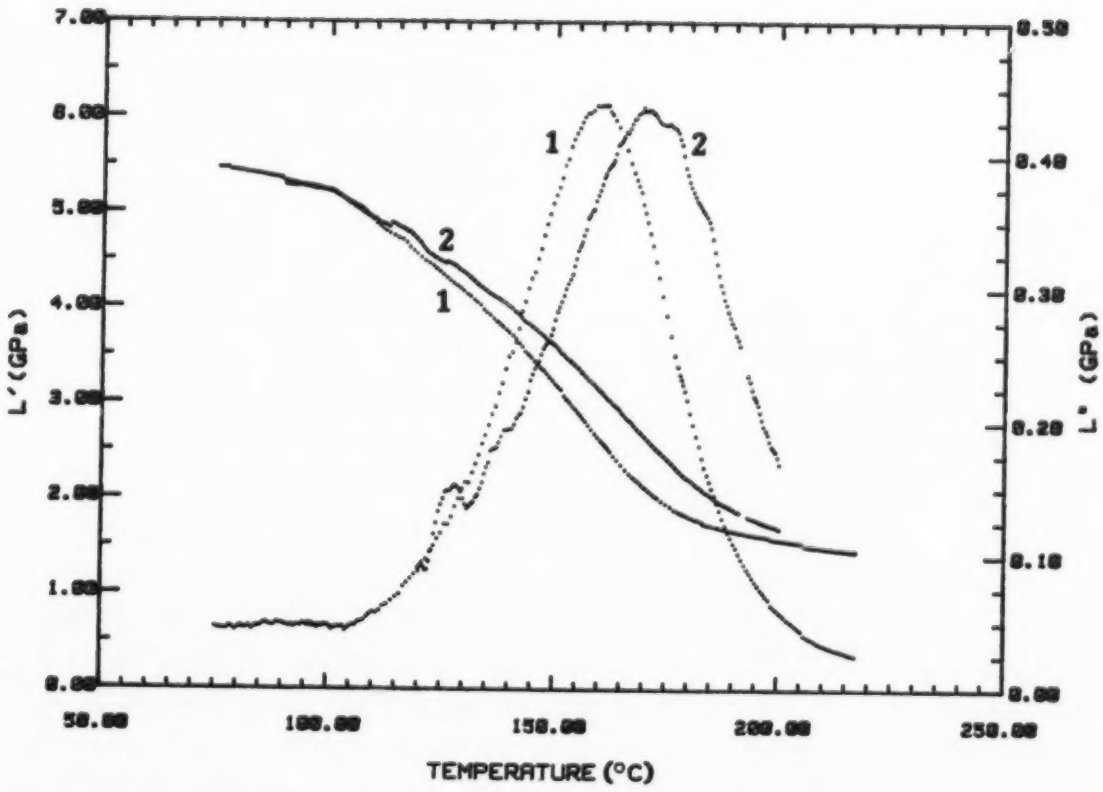


Fig. III-17: Parties réelle (L') et imaginaire (L") du module longitudinal mesurées aux fréquences de 2,5 MHz (courbe 1) et 7,5 MHz (courbe 2).

réels, nous constatons que L'(2,5 MHz) décroit plus rapidement que L'(7,5 MHz). Même si cela n'apparaît pas de façon très nette sur la figure, remarquons que les deux modules diminuent de façon linéaire jusqu'à 140°C, température commune à partir de laquelle le comportement est sigmoïdal.

Pour ce qui est des modules imaginaires, nous constatons que L"(2,5 MHz) augmente plus rapidement que L"(7,5 MHz). Chacun des modules passe par un maximum à une valeur de la température qui est différente selon la fréquence: 163°C pour L"(2,5 MHz) et 170°C pour L"(7,5 MHz).

Ici encore se pose le problème que nous avons souligné précédemment et qui concerne l'apparente contradiction entre la notion d'une température de transition vitreuse qui dépend de la fréquence et, le fait que nos mesures n'y soient pas sensibles. Effectivement, ayant défini T_g = 105°C à partir des mesures de volume spécifique, nous constatons que, pour toutes nos fréquences et pour les deux modes de propagation (Fig. III-12), c'est à cette même température, 105°C, que la partie réelle commence à décroître et la partie imaginaire à croître. Pour lever cette contradiction nous rappelons l'argument que nous avons utilisé précédemment, à savoir que l'échelle de temps qu'il nous faut considérer est celle correspondant à la vitesse de chauffage; les ultrasons mesurant les propriétés instantanées au fur et à mesure qu'elles évoluent avec la température.

Dans le même ordre d'idée, toujours à partir des mesures du volume spécifique, nous avions trouvé 140°C comme valeur de la température où le matériau atteignait l'équilibre thermodynamique. Nous avions alors observé que cette valeur coïncidait avec celle où se manifeste un changement de comportement pour les modules. A nouveau, nous sommes à même de constater que les ultrasons permettent de sonder l'état de la matière, état qui ne dépend pas de la fréquence, à condition qu'elle soit grande devant les temps caractéristiques du matériau.

Dans la zone de température où la propagation est dispersive, la position des maxima de relaxation dépend de la fréquence. Afin, d'appuyer l'hypothèse que nous avions avancée, à savoir que ces relations sont liées à la transition vitreuse, nous avons appliqué la loi WLF à nos résultats. Considérant que la position des maximums correspond à la condition $\omega\tau = 1$, nous avons cherché à vérifier l'existence d'un temps de relaxation qui ait la forme $\tau = \tau_0 \exp (A/ T-T_\infty)$. Pour ce faire, nous avons porté sur le graphique de la figure III-18, la valeur ln(f) en fonction de $1/(T-T_\infty)$ où T est la température du maximum et T_∞ = 50°C (323 K) la valeur de la température critique communément admise (9) pour le polystyrène. Ainsi, la figure III-18 regroupe les résultats que nous avons obtenus avec les trois techniques dynamiques: poutre de flexion (DMTA), pendule de torsion et ultrasons. Pour ce qui est des mesures ultrasonores, par extrapolation (voir paragraphe III-2-e), nous pouvons déterminer la température qui serait associée au maximum de la partie imaginaire du module si la mesure était faite à la pression atmosphérique. C'est cette température que nous avons utilisée pour construire le graphique III-18. C'est pourquoi, nous considérons que les trois types d'expérience ont été faits dans les mêmes conditions et nous constatons que les résultats basse fréquence et haute fréquence sont fort bien décrits par la loi de Vogel-Fulcher (WLF). Signalons que les résultats haute fréquence qui sur la courbe se situent à l'extrémité opposée des résultats basse fréquence, constituent une vérification importante pour la loi de Vogel. En fait, nous avons aussi vérifié que nos résultats de la figure III-18 ne peuvent pas être décrits par une relaxation du type Arrhénius.

Bien que notre étude portant sur l'influence de la fréquence ne soit encore que préliminaire, nos résultats semblent confirmer l'idée que la relaxation ultrasonore est bel et bien associée à la transition vitreuse. Contrairement au cas des techniques basse fréquence, les relaxations ultrasonores ont lieu à des températures (≈ 160°C) relativement éloignées de Tg (105°C), là où le polymère se comporte comme un liquide.Ceci nous conduit à dire que le liquide, de par sa nature moléculaire, contient l'information concernant la transision vitreuse.

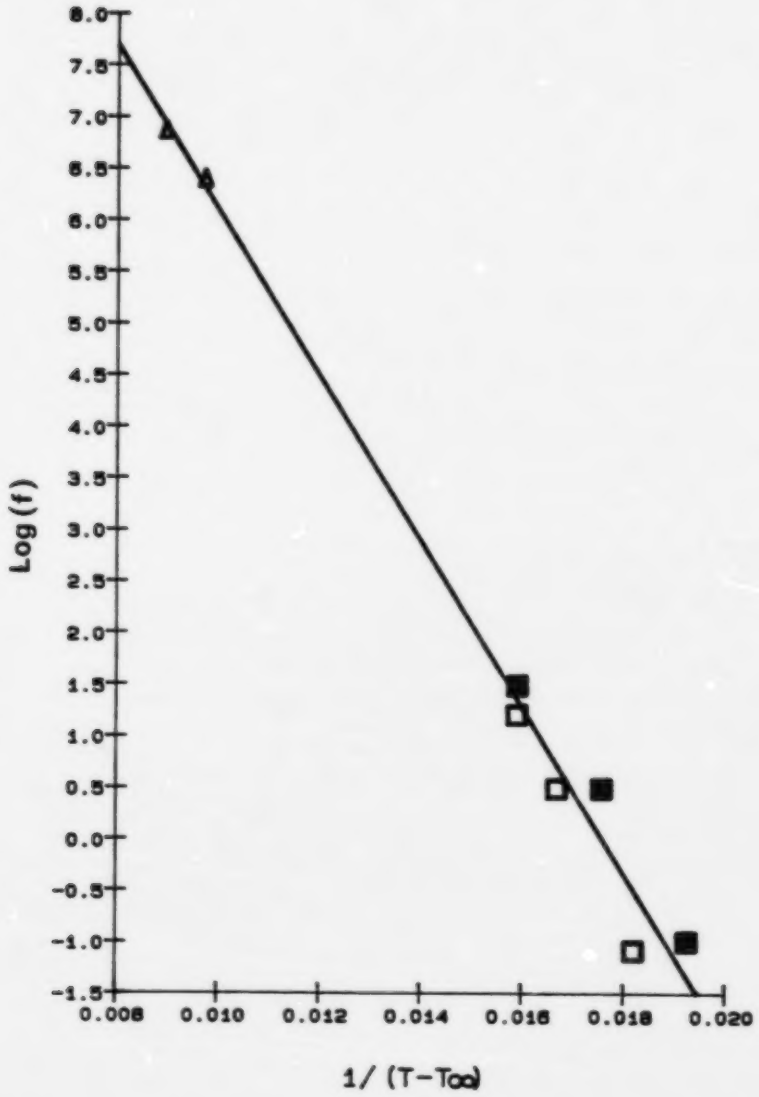


Fig. III-18: Logarithme de la fréquence de mesure, en fonction de la différence de température entre la température associée à la valeur maximum du module de perte et, T_∞, la température critique, qui, d'après la littérature (9), est 50°C pour le polystyrène.

Les différents points correspondent aux différentes techniques que nous avons utilisées pour caractériser le polystyrène Styron D685:

■ poutre de flexion (DMTA) □ Pendule de torsion

Δ ultrason

III-2-e Effet de la pression

Un des avantages de la technique que nous avons mise au point réside dans la possibilité de faire les mesures sous pression. La plage de pression qui nous est accessible s'étend jusqu'à 2000 bars et couvre bien celle des pressions mises en jeu dans les procédés de mise en forme (15000 lb/po = 1000 bars). Ainsi, en plus d'un intérêt fondamental, l'étude de l'influence de la pression présente un intérêt pratique évident.

L'introduction de ce nouveau paramètre qu'est la pression (P) ajoute à la complexité de l'histoire thermique. Ici, nous avons choisi de faire des mesures en utilisant notre approche "standard": d'abord, nous laissons l'échantillon relaxer à 215°C et à la pression de la mesure pendant 20 minutes. Ensuite, nous le refroidissons rapidement, tout en le maintenant à la même pression, et c'est toujours à la même pression, que les mesures sont effectuées lors d'un réchauffement au taux de 2°C/min. Les résultats que nous présentons ici concernent l'étude de la propagation d'ondes longitudinales à 2,5 et 7,5 MHz et transverses à 2,5 MHz, à des pressions allant jusqu'à 2 kbars. Afin de ne pas multiplier, ad nauseam, le nombre de figures, nous nous limiterons à des résultats types, tels ceux des figures III-5 et III-7 pour la propagation d'ondes longitudinales de 2,5 MHz.

La figure III-19 montre l'évolution avec la température du volume spécifique à trois pressions: 225, 380 et 715 bars. Comme nous le voyons, la pression ne semble pas influencer le comportement global du volume spécifique. Sous l'effet de pressions croissantes, la courbe du volume spécifique subit une double translation: la première est verticale et se fait dans le sens d'une diminution du volume spécifique; la seconde est horizontale et se fait dans le sens d'une augmentation de température. Notons aussi, que comme l'indique la littérature (1,5), les coefficients de dilatation du liquide (α_l) diminuent lorsque la pression croît: à 225 bars α_l = 5,4 10^{-4}/°C, à 380 bars α_l = 5,1 10^{-4}/°C

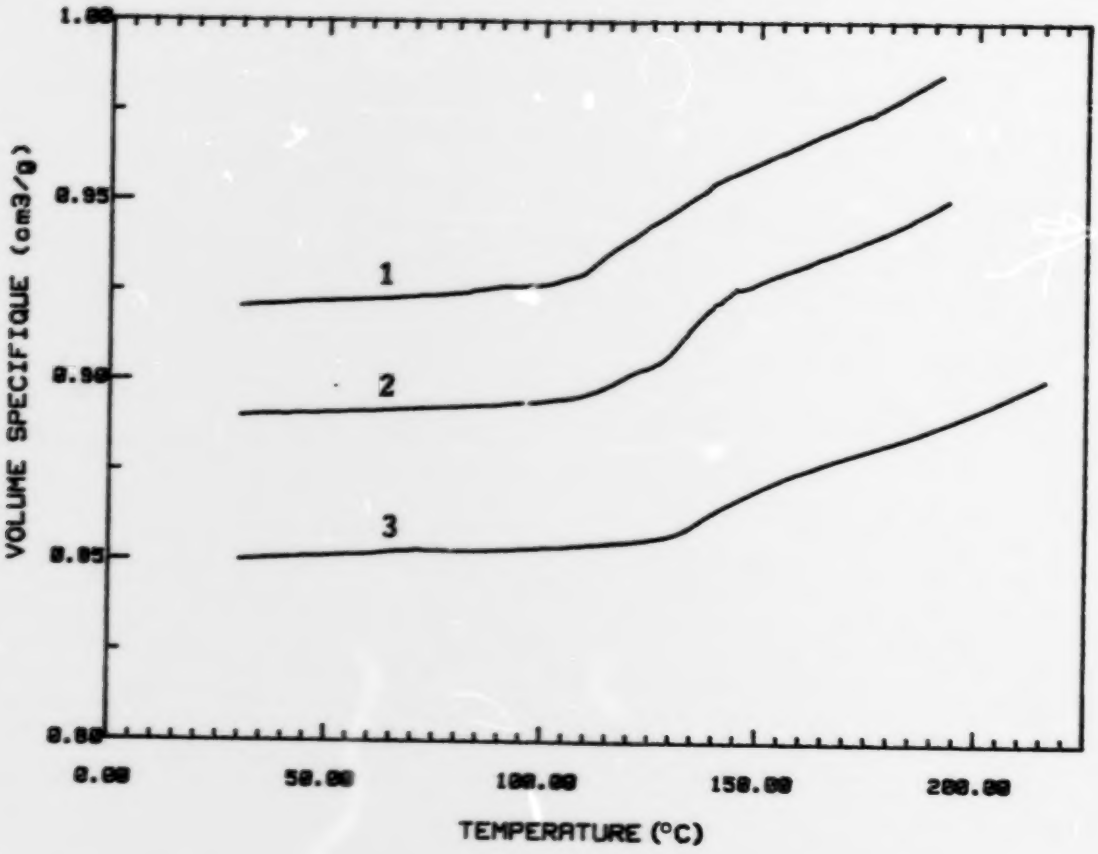


Fig. III-19: Variation thermique du volume spécifique d'un polystyrène Styron D685 à 3 pressions:

1 → 225 bars
2 → 380 bars
3 → 715 bars

et à 715 bars $\alpha_1 = 4.31\ 10^{-4}/°C$.

Les figures III-20 et III-21 représentent les résultats obtenus pour la vitesse et l'atténuation de l'onde à 225, 380 et 715 bars. Lorsque la pression augmente, nous constatons que la courbe de vitesse se conserve mais subit un déplacement vertical dans le sens des vitesses plus élevées et un déplacement horizontal dans le sens des températures croissantes. La courbe d'atténuation subit le même déplacement horizontal. Par contre, sa forme n'est pas vraiment conservée car l'amplitude du pic de relaxation diminue avec la pression.

Ces résultats peuvent s'interpréter de façon qualitative en faisant intervenir l'influence du volume libre sur la mobilité moléculaire. En effet, on peut s'attendre à ce qu'un accroissement de la pression occasionne une diminution du volume libre, comme c'est le cas lorsque la température diminue. De fait, l'examen des figures III-18, III-19 et III-20 nous amène à voir une analogie avec les mesures classiques de relaxation mécanique et donc, à penser à une description des résultats en termes de variables réduites du type WLF.

Pour l'instant, nous avons pour but de vérifier l'hypothèse du volume libre. C'est pourquoi, nous avons porté dans un diagramme température-pression (Fig. III-22) les valeurs de $T_g(V)$ obtenues à partir du volume spécifique (triangles), les valeurs de $T_g(v)$ telles que définies par la rupture de pente de la vitesse à 2,5 MHz (ronds pleins) et à 7,5 MHz (carrés pleins) ainsi que les températures correspondant aux maxima d'atténuation à 2,5 MHz (cercles) et à 7,5 MHz (carrés vides). Comme nous le voyons sur la figure III-22, les valeurs de $T_g(V)$ et $T_g(v)$ sont bien corrélées par une fonction linéaire. Ceci confirme encore que la rupture de pente de la vitesse se produit à la température de la transition vitreuse telle que définie par les mesures de volume spécifique.

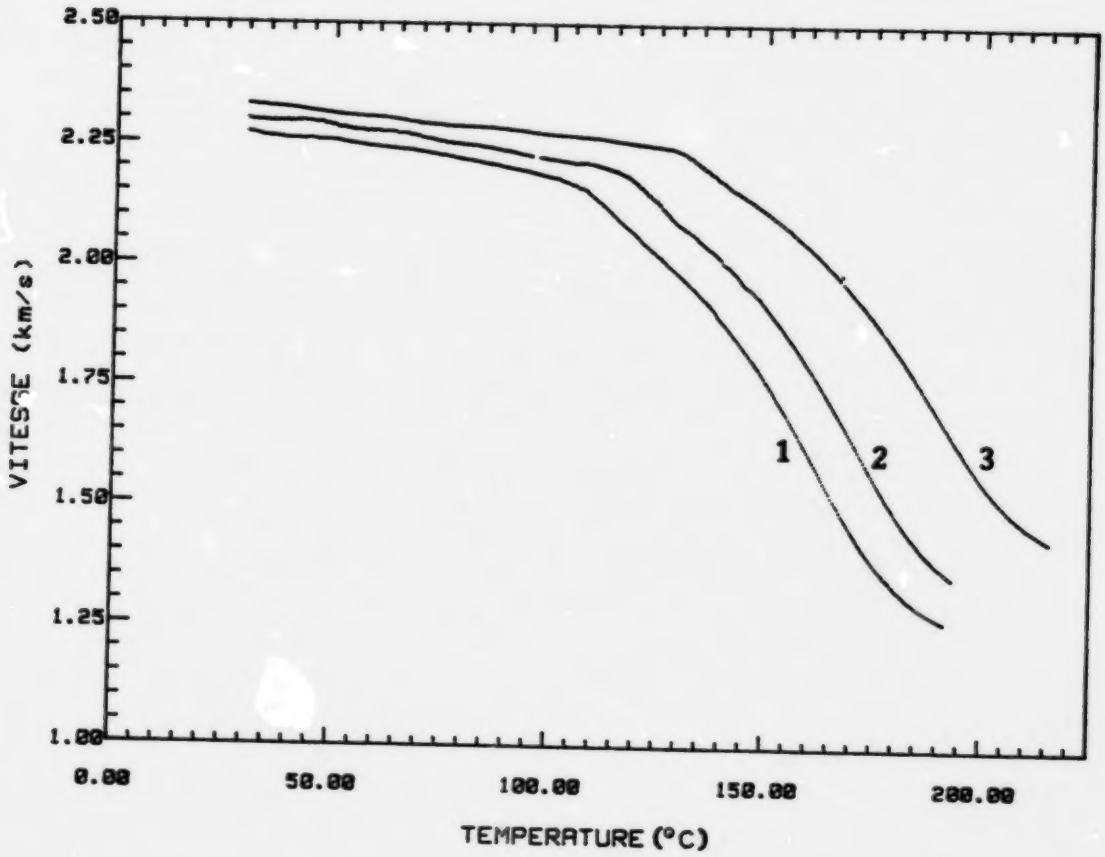


Fig. III-20: Variation thermique de la vitesse de propagation d'une onde longitudinale de 2,5 MHz, dans un polystyrène Styron D685 à 3 pressions:

1 → 225 bars
2 → 380 bars
3 → 715 bars

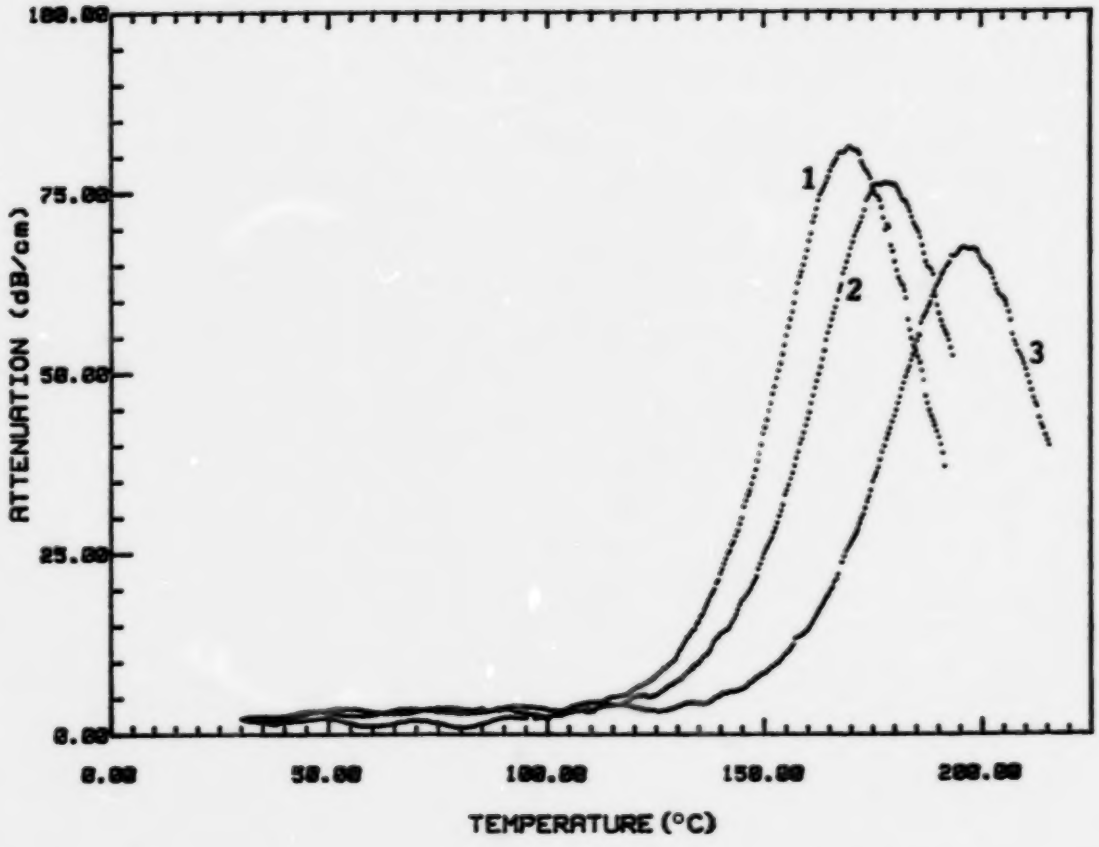


Fig. III-21: Variation thermique de l'atténuation d'une onde longitudinale de 2,5 MHz, dans un polystyrène Styron D685 à 3 pressions:

1 → 225 bars
2 → 380 bars
3 → 715 bars

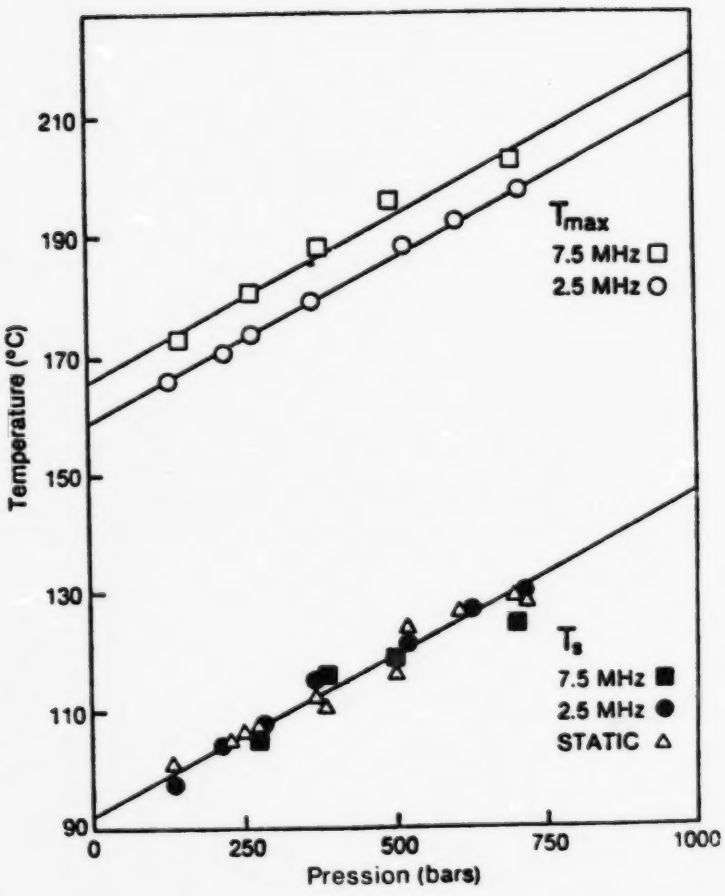


Fig. III-22: Variation avec la pression, des différentes températures que nous avons associées à Tg:

Δ: Principal changement de pente du volume spécifique

●: Changement de pente de la vitesse à 2,5 MHz

■: Changement de pente de la vitesse à 7,5 MHz

o: Maximum d'atténuation à 2,5 MHz

□: Maximum d'atténuation à 7,5 MHz

La figure III-22 montre aussi que les températures des maximums de l'atténuation augmentent linéairement avec la pression; ici cependant l'influence de la fréquence est manifeste. Comme nous pouvons le constater, les trois droites ont la même pente. La tentation est forte de chercher une loi d'échelle qui permettrait de les réduire. Ainsi, nous confirmerions que la relaxation ultrasonore a bien la transition vitreuse pour origine et que les mouvements impliqués dans la relaxation sont les mêmes qu'à T_g. Nous n'en sommes pas encore là, néanmoins les résultats de la figure III-21 constituent un indice sérieux dans ce sens.

III-2-g Effet du temps

Le comportement dans la zone de température qui, à 225 bars, se situe entre 105 et 140°C (Fig. III-9) correspond à une situation hors d'équilibre. C'est dans cette zone de température que se manifeste la particularité qu'ont les polymères de "mettre en mémoire" leur histoire thermique lors du refroidissement et d'effacer cette histoire de leur mémoire lors du réchauffement. C'est donc au passage de cette zone que s'établit la structure moléculaire qui déterminera les propriétés du matériau à l'état vitreux. Ainsi, en plus de permettre une bonne compréhension des phénomènes d'hystérésis reliés aux polymères, et qui semblent caractéristiques des milieux désordonnés en général, l'étude de ces phénomènes se justifie aussi de façon très pragmatique. De fait, c'est dans ce régime où le polymère est hors d'équilibre que se font la plupart des expériences en relaxation mécanique. Si les études expérimentales sont nombreuses, la situation théorique est assez confuse. Au delà de la phénoménologie, il y a en fait très peu d'acquis et les modèles sont encore éloignés d'une réponse certaine.

Quoiqu'il en soit, au point de vue expérimental, la transition vitreuse apparaît comme un processus cinétique de blocage où le temps caractéristique des mouvements devient aussi long que le temps de mesure. L'étude de ces temps de relaxation fait le plus souvent appel aux techniques mécaniques basse fréquence qui conduisent à un comportement

du type Vogel-Fulcher ou Williams Landel et Ferry.

La technique ultrasonore donne accès à des temps de relaxation qui sont courts, de l'ordre de l'inverse de la fréquence de mesure. Même si une analyse détaillée de la forme du spectre est nécessaire, nous pouvons supposer qu'elle procède d'une fonction du type $(1/(1+i\omega\tau))$ de sorte que dans le régime des temps de relaxation longs $\omega\tau \gg 1$, la vitesse est constante et l'atténuation varie en $1/\omega\tau$. C'est pourquoi la technique apparaît à priori, peu sensible à des temps de relaxation longs, disons supérieurs à 10^{-3}s.

En apparence, dans cette région, le module réel (L' ou G') diminue de façon linéaire quand la température augmente. De plus, nous constatons que la grandeur de cette décroissance, représentée par la pente de la droite, $\Delta L'/\Delta T$, est moins grande à plus haute fréquence.

Dans ce qui suit, nous tenterons d'expliquer ce comportement et de lever la contradiction apparente entre temps de relaxation longs et fréquence élevée. De fait, nous avons déjà soulevé le problème. A cet effet, nous avions proposé que l'échelle de temps qui intervient dans cette zone de température soit donnée par la vitesse de chauffage. Dans ce cas, les ultrasons se trouvent à mesurer les modules non-relaxés au cours de leur évolution avec la température.

L'hypothèse semble plausible et nous avons cherché à la vérifier en changeant d'échelle de temps. Essentiellement nous avons effectué une expérience de sauts de pression à température constante. Pour ce faire, l'échantillon a été amené dans la zone d'équilibre, à 215°C où une pression de 715 bars lui a été imposée. La pression étant maintenue constante, l'échantillon a été refroidi à une température (106°C) bien inférieure à la valeur de Tg pour cette pression (à 750 bars, Tg=130°C). Quand la température de l'échantillon a bien été stabilisée, la pression a été relâchée par paliers.

La figure III-23 représente les résultats obtenus à partir de 200 bars pour le volume spécifique, V, et la vitesse, v, alors que la pression, P, est relâchée par paliers. L'effet est manifeste. L'atténuation est aussi sensible à la pression, mais de façon moins évidente, aussi, pour ne pas trop multiplier les graphiques, nous ne la présenterons pas.

A chaque saut de pression, les quantités mesurées varient instantanément, avant de relaxer vers une valeur d'équilibre. Le comportement du volume spécifique peut sembler étrange car lorsque la pression diminue, il décroît brusquement avant de commencer à elaxer vers une valeur supérieure. Nous pensons que ces variations sont une manifestation de l'effet de mémoire (4). Mais, ce qui nous intéresse ici est la différence de temps de relaxation de part et d'autre de la pression critique P=180 bars. En effet, à des pressions supérieures à cette valeur, les temps de réponse sont très longs: pendant chaque palier de pression, le volume varie peu (moins de 7% en 6 minutes) et la vitesse semble constante, elle a un comportement quasi-élastique. Par contre, quand la pression tombe en-dessous de la valeur critique de 180 bars, les temps de relaxation du volume spécifique et de la vitesse deviennent assez courts pour que nous puissions observer des variations importantes à l'échelle de temps de notre expérience; c'est-à-dire pendant le temps que nous attendons avant de changer la pression. Le matériau n'a plus le comportement d'un polymère vitreux. Nous constatons que plus la pression diminue (deux derniers paliers figure III-23) plus les temps de réponse du volume spécifique et de la vitesse raccourcissent.

Ces résultats semblent bien confirmer notre hypothèse de départ à savoir que les ultrasons permettent aussi de sonder les temps de relaxation longs qui existent au voisinage de T_g. La variation linéaire que nous observons pour v(T) ou L'(T) vient du fait que les effets de ces temps de relaxation longs sont intégrés par la vitesse de chauffage qui est utilisée. Si le taux de chauffage était infiniment lent, la chute du module $\Delta L'/\Delta T$ serait douce au voisinage de T_g et irait en

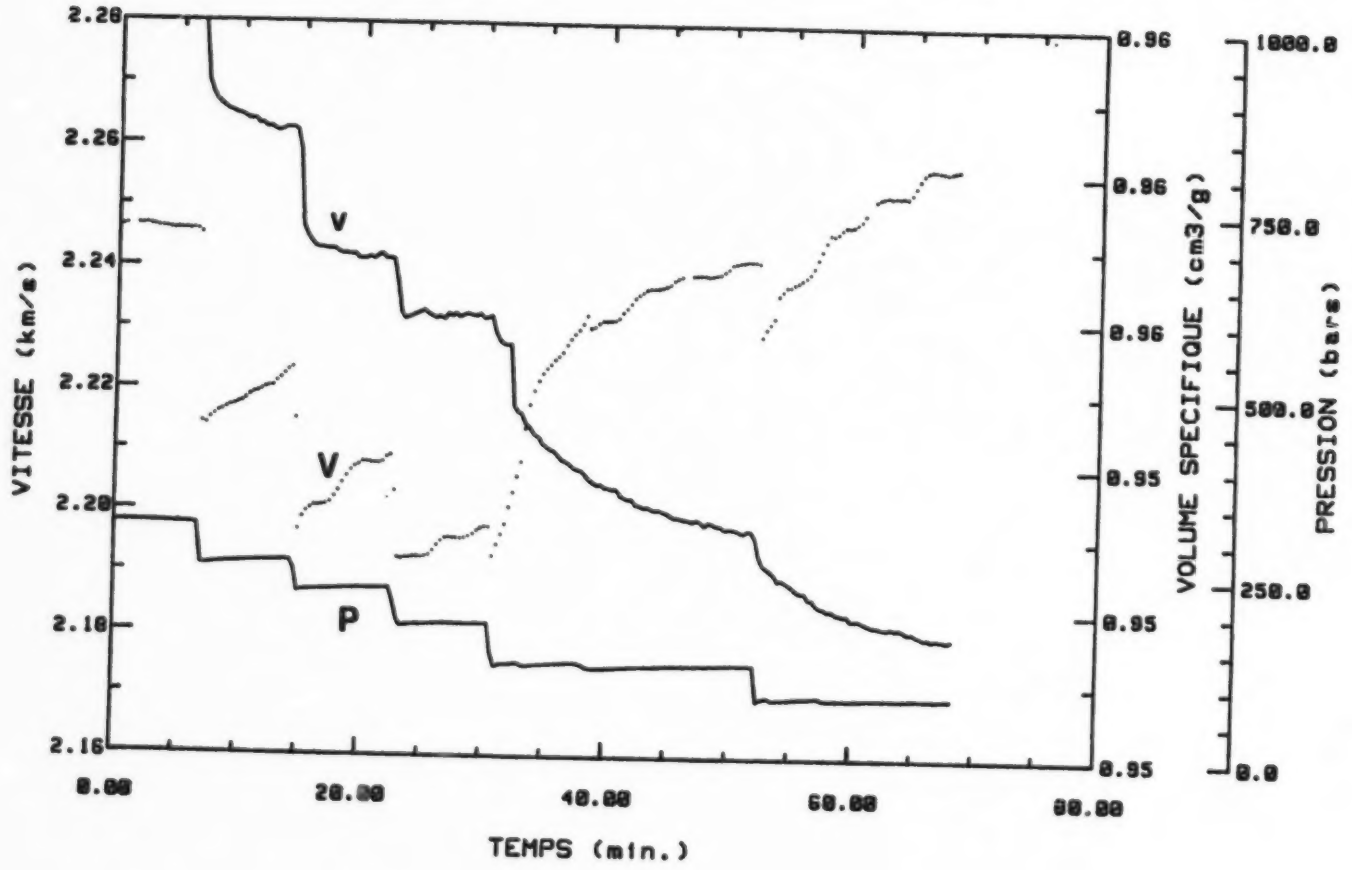


Fig. III-23. Effet du temps et de la pression (P) sur le volume spécifique (V) et sur la vitesse de propagation (v), dans un polystyrène Styron D685 à la température de 106°C. La pression est diminuée par paliers et maintenue constante de façon à mettre en évidence le retour vers l'équilibre à T et P constantes.

augmentant avec la température. En cela le comportement du module est lié à celui du volume spécifique.

Bien que dans cette région de température (105 à 140°C) les grandeurs évoluent selon l'échelle de temps telle que définie par la vitesse de chauffage, nous avons noté ci-dessus que le module mesuré est aussi fonction de la fréquence des ultrasons. Ceci s'explique en supposant que dès Tg, il existe des temps de relaxation courts ($<10^{-3}$s) qui ajoutent leur contribution à celle des temps longs. Si tel est le cas, nous serons moins surpris de mesurer des temps de relaxation ultracourts ($\simeq 10^{-8}$s) aux températures plus élevées. Il faut bien noter cependant, que les effets au voisinage de T_g dont il est question ici sont petits, et qu'une étude plus approfondie est évidemment nécessaire avant que ne puisse être avancée une conclusion.

III-2-h Effet de la masse moléculaire

Pour compléter notre étude de la relaxation ultrasonore, nous avons entrepris d'examiner l'influence de la masse moléculaire. Comme nous l'avons vu précédemment la longueur des chaînes définit ce qui est convenu d'appeler le taux d'enchevêtrement, ceci tant que la masse moléculaire est inférieure à une valeur critique Mn=35000. Dans ce cas, la fréquence de noeuds créés par les enchevêtrements diminue avec la longueur des chaînes, ce qui a des conséquences sur les propriétés du matériau. En particulier, lorsque la masse moléculaire diminue, on s'attend à ce que le coefficient de dilatation, α, augmente et à ce que la viscosité et donc les temps de relaxation diminuent. Au niveau de la transition vitreuse, une diminution de la masse moléculaire, Mn, entraîne une augmentation du volume libre. Dans l'optique où la valeur de T_g est liée à la grandeur du volume libre, on s'attend à ce que Tg diminue avec Mn. C'est effectivement ce qui a été observé par nombre d'auteurs ayant utilisé des techniques différentes. Certains de leurs résultats sont portés sur le diagramme de phase (10) figure III-24.

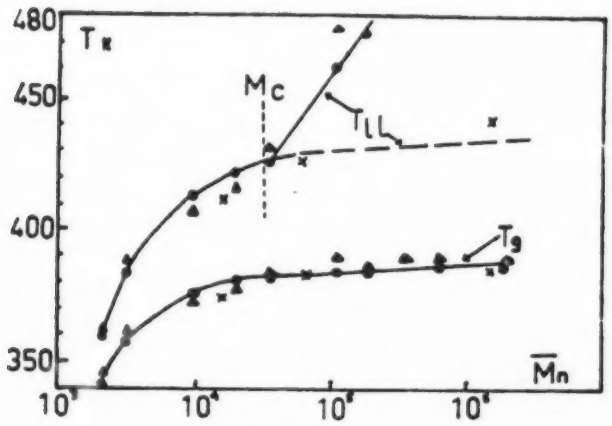


Fig. III-24: Variation des températures de transition vitreuse (Tg) et de transition liquide-liquide (Tll) d'un polystyrène, en fonction de sa masse moléculaire.

Pour commencer notre étude nous avons choisi un polystyrène monodispersé dont l'index d'hétérogénéité est 1,06 et la masse moléculaire Mn=9000. Ce matériau est normalement utilisé pour l'étalonnage des instruments de chromatographie par perméation de gel (GPC). L'expérience a été menée à partir de notre procédure standard, et les résultats pour la propagation d'ondes longitudinales de 2,5 MHz sont représentés sur la figure III-25. Nous constatons, en comparant ces résultats à ceux des figures III-5 et III-7 que l'allure des courbes de volume spécifique, de vitesse et d'atténuation est tout à fait comparable à ce qui est observé pour le polystyrène industriel de masse moléculaire élevée (Mn=130 000). Nous devons cependant noter certaines différences.

Pour le volume spécifique, nous remarquons (Fig. III-25)que la transition vitreuse a lieu à une température plus basse, Tg(V) = 95°C, en bon accord avec ce qui pouvait être prévu de la figure III-24. Nous notons également que le retour vers l'équilibre s'effectue de façon beaucoup plus douce vers 140°C. De fait, en référence avec la figure III-24, cette valeur correspond à ce que les auteurs ont identifiée comme étant T11 (410K = 137°C). Finalement, nous constatons que la dilatation thermique du liquide, $\alpha l = 7,5\ 10^{-4}/°C$, est de beaucoup supérieure à celle calculée à partir de la figure III-5 [$\alpha l = 5,4 10^{-4}/°C$]. Notre expérience permet donc d'identifier, à partir des mesures de volume spécifique, les effets de la masse moléculaire.

Pour ce qui est du comportement de la vitesse, nous constatons qu'il reflète tous les changements du volume spécifique. En particulier, la rupture de pente à Tg est moins forte que pour le polystyrène Mn = 130 000 et se produit à plus basse température Tg(v)=Tg(V)=95°C. D'autre part, la transition vers le régime de relaxation se fait de façon plus graduelle. Si ce que nous avons avancé dans le paragraphe précédent s'applique, le comportement plus doux observé au voisinage de Tg indiquerait que les temps de relaxation sont plus courts dans le polystyrène de masse moléculaire plus faible.

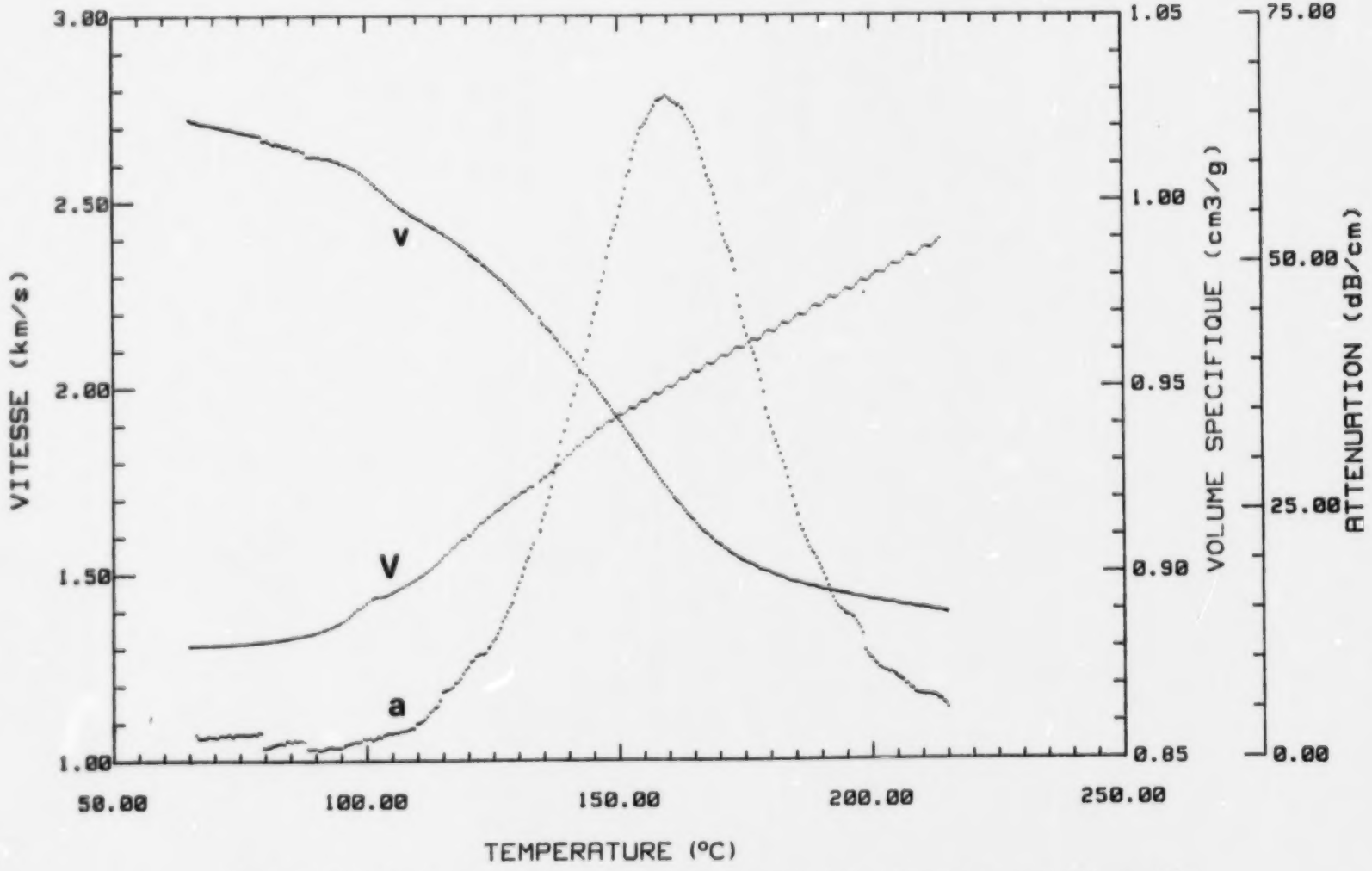


Fig. III-25 Variation thermique de la vitesse (v), du volume spécifique (V) et de l'atténuation (a) d'un polystyrène de masse moléculaire très peu dispersée et centrée sur 9000. L'expérience a été réalisée à 2,5 MHz avec des ondes longitudinales. L'histoire thermodynamique est identique à celle du Styron D685, lors des mesures qui ont conduit aux figures III-5 et III-7.

Pour ce qui est de l'atténuation, elle augmente de façon plus manifeste au voisinage de Tg et la température du maximum se situe à 158°C. Cette valeur est à comparer à celle du polystyrène Mn=130 000 pour lequel le maximum se situe à 167°C. La différence entre ces deux valeurs (167-158=9°C) se compare tout à fait à celle qui existe entre les deux valeurs de Tg soit 105-95=10°C.

Cette étude, même en son état embryonnaire apporte à nouveau la confirmation de la plupart de nos hypothèses. Mais surtout, les résultats nous suggèrent que les mouvements associés à la relaxation haute fréquence pourraient bien être les mêmes que ceux qui interviennent à Tg. Nous pensons poursuivre cette étude afin, peut-être, d'éclaircir ce point important.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

1 : R.F. BOYER "Styrene Polymers, Physical Properties" in "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", 13, 251. J. Willey & sons (1970).

2 : N.G. McCRUM, B.E. READ and G. WILIAMS, "Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids", J. Willey & sons (1967).

3 : O. YANO and Y. WADA, J. Polymer Sci., Part A2, 9, 669 (1971).

4 : A.J. KOVACS, J.J. AKLONIS, J.M. HUTCHINSON and A.R. RAMOS, J. Pol. sci., 17, 1097 (1979).

5 : K.H. HELLWEGE, W. KNAPPE and P. LEHMANN, Kolloid Z., 183, 110 (1962).

6 : I.M. WARD, "Mechanical Properties of Solid Polymers", 2 Ed. J. Willey & sons (1979).

7 : R. KONO, J. Phys. Soc. Jap., 16, 1580 (1961).

8 : J.R. CUNNINGHAM and D.G. YVEY, J. Appl. Phys., 27, 967 (1956).

9 : J.D. FERRY, "Viscoelastic properties of polymers", Ed.3, J. Willey & sons (1980).

10 : P. GOYAUD, "Transition dans les polymères par courants thermostimulés", Thèse, Toulouse (1979).

CONCLUSION

Compte tenu de leur importance industrielle, les polymères constituent une famille de matériaux dont l'étude revêt, pour la recherche appliquée, un intérêt certain. C'est ainsi que leur mise en oeuvre qui utilise des technologies de plus en plus sophistiquées souffre du manque de techniques permettant de caractériser et contrôler, en cours de production, les polymères élaborés. D'autre part, la connaissance de ces matériaux demeure des plus restreinte, tant au niveau de l'organisation de leur structure interne que de la dynamique de leurs transformations physiques. Or, par leur caractère désordonné, les polymères posent un problème physique d'intérêt fondamental qu'une nouvelle approche expérimentale pourrait aider à élucider.

C'est pour répondre à ces besoins tant fondamentaux qu'appliqués que nous avons conçu une expérience utilisant une technique ultrasonore et offrant un large choix de conditions expérimentales. Ainsi, le montage que nous avons réalisé permet de travailler entre -150 et 300°C, à des pressions allant jusqu'à 2 kbars. Sa conception rend possible les mesures simultanées du volume spécifique et des caractéristiques de propagation (vitesse et atténuation) d'ondes ultrasonores de compression et de cisaillement, dans une gamme de fréquences allant de 0,5 à 20 MHz. Afin de pouvoir caractériser les polymères lors de leurs transitions, l'analyse du signal ultrasonore est effectuée grâce à un dispositif dont la plage dynamique n'impose pas de limite pour la vitesse et couvre 60 dB pour l'atténuation. A partir des valeurs mesurées, nous calculons les parties réelle et imaginaire d'un module dynamique qui, suivant le mode de l'onde, est le module longitudinal ou le module de cisaillement.

Ce montage qui est unique présente des avantages spécifiques. Comme il est automatisé, il permet de mesurer chacun des paramètres toutes les 15 secondes et donc de suivre des processus rapides. Toujours

pour la même raison, l'atténuation, la vitesse et le volume spécifique sont mesurés simultanément. Or le volume spécifique est un paramètre fondamental pour l'étude des transitions. Cette mesure nous sert donc de référence pour déterminer l'état structural de l'échantillon. D'autre part, comme nous disposons d'une large plage de température et de pression, le choix de conditionnements de l'échantillon est très grand. De surcroît l'automatisation de l'expérience assure un contrôle précis de l'histoire thermodynamique de l'échantillon et donc une bonne reproductibilité ($\mp$ 1%). Enfin, remarquons que la conception de la cellule de mesure permet de suivre de façon continue le passage de l'état liquide à l'état solide et vice versa. Ainsi, nous obtenons des spectres de relaxation complets.

La pertinence des résultats obtenus avec la technique ultrasonore ainsi que les possibilités offertes par le montage ont été vérifiées lors de l'étude d'un polymère amorphe bien caractérisé par ailleurs, le polystyrène. Pour tester toutes les possibilités du montage réalisé, des mesures avec des ondes longitudinales et transversales en fonction de la température ont été faites, à différentes pressions et différentes fréquences. La sensibilité de la technique à des paramètres tels que la masse moléculaire a aussi été vérifiée et mise en évidence. Nous nous sommes assurés de l'exactitude des données expérimentales obtenues avec notre montage, en les comparant avec les résultats de mesures effectuées, sur le même échantillon avec des techniques classiques.

Ce sont les résultats de ces études que nous avons présentés dans ce mémoire. Comme va le rappeler une rapide synthèse de nos conclusions, ces premières mesures nous ont permis de montrer que le montage fonctionne bien et que la technique ultrasonore, qui est très sensible aux réarrangements structuraux des polymères, répond bien à nos objectifs de départ.

Tout d'abord, nos données expérimentales sont cohérentes avec les résultats obtenus par des techniques classiques, de relaxation mécanique. Dans la région vitreuse où le comportement est élastique, notre

montage qui utilise des fréquences de l'ordre du mégahertz, nous donne les mêmes valeurs de modules de cisaillement (G') et d'Young (E') que celles trouvées avec des techniques utilisant des fréquences de l'ordre du hertz (DMTA de Polymer Laboratories et pendule de Rheometrics). Nos valeurs absolues de vitesse, d'atténuation et de volume spécifique sont donc précises.

Dans la région où le polymère est fondu, le comportement généralement observé lors de mesures dynamiques (rhéologie) est une relaxation, appelée relaxation α, qui est associée à la transition vitreuse. Or, nos résultats ultrasonores présentent une manifestation de grande amplitude caractéristique d'une relaxation. De l'analyse des différentes études que nous avons effectuées, il ressort que ce comportement est relié à la transition vitreuse. En effet, l'énergie d'activation apparente associée à ce phénomène est du même ordre de grandeur que celle attribuée à la relaxation α dans le polystyrène. D'autre part, nous constatons que lors de mesures ultrasonores et de mesures de relaxation mécanique, la même loi phénoménologique (WLF) décrit l'évolution, avec la fréquence, de la température (Tg dynamique) associée au maximum de la relaxation. Enfin, nous observons que la température de transition vitreuse (Tg), telle que définie à partir de la mesure du volume spécifique, et Tg dynamique évoluent de la même façon avec la pression ou avec la composition moléculaire de l'échantillon. Toutes ces observations convergent et confirment le lien entre la relaxation ultrasonore observée dans le polymère fondu et la transition vitreuse. Nos résultats sont donc comparables à ceux obtenus en rhéologie. Ils permettent de compléter le spectre de fréquence en apportant des informations nouvelles relatives aux temps de relaxation courts (≈ 50 ns).

Mais la technique ultrasonore et notre montage donnent d'autres renseignements sur la transition vitreuse. Cette transition est un phénomène particulièrement difficile à étudier car elle dépend beaucoup du conditionnement de l'échantillon et les résultats obtenus lors de différentes expériences sont difficilement comparables. C'est pourquoi dans la zone de transition vitreuse la mesure simultanée du volume spé-

cifique présente un avantage incontestable. Elle nous permet de déterminer les températures associées au début de la transition (Tg) et au début de la zone où le polymère est à l'équilibre thermodynamique. Ainsi, nous pouvons affirmer qu'à Tg, la vitesse de propagation de l'onde comme l'atténuation et donc les parties réelles et imaginaires des modules changent de régime de façon notable. Quelque soit la pression (conditionnement de l'échantillon), la fréquence de mesure ou le mode de vibration de l'onde (compression ou cisaillement), dès Tg, la propagation des ondes ultrasonores est sensible aux réarrangements structuraux associés à la transition vitreuse. Ce comportement peut surprendre car les mesures classiques de relaxation mécanique ne mettent pas en évidence un changement de régime dès Tg. En fait, nous pensons que dans cette région de température, les ultrasons sont à même de sonder l'état de la matière car leur fréquence reste grande devant les temps caractéristiques du matériau. Dans ce cas ce serait la vitesse de remontée en température qui définirait l'échelle de temps de l'expérience. Nous avons cherché à vérifier cette hypothèse en changeant d'échelle de temps, c'est-à-dire, d'histoire thermodynamique, et les résultats obtenus confirment que les ultrasons permettent de sonder les temps de relaxation longs qui existent au voisinage de Tg.

La propagation des ondes ultrasonores permet aussi de déterminer la température à laquelle, selon la mesure de volume spécifique, le polymère atteint l'équilibre thermodynamique. En particulier, il semble qu'à partir de cette température les ondes transversales soient totalement absorbées par le polymère, ce qui confirmerait que le matériau commence à avoir le comportement d'un liquide.

La technique ultrasonore est donc parfaitement adaptée à l'étude de la transition vitreuse. Elle permet de sonder des temps de relaxation courts et longs. De plus, comme la mesure est faite à très haute fréquence, la relaxation associée à la transition vitreuse est observée dans un domaine de température où les propriétés de l'échantillon ne dépendent pas de son histoire.

En offrant la possibilité de mesurer deux modules (longitudinal et transversal) dans des conditions expérimentales identiques, le montage que nous avons réalisé donne accès à toutes les caractéristiques mécaniques du matériau. Le module longitudinal présente un intérêt particulier car, contrairement au module d'Young, même quand le matériau est liquide, il dépend de la compressibilité. Ainsi, la mesure du module longitudinal met en évidence l'importance de la contribution de la viscosité de compression, lors de l'étude du comportement du liquide polymère.

De notre étude en termes de modules, il ressort aussi, que phénoménologiquement, les mouvements associés à la réorganisation structurale dépendent du volume libre de la même façon que les mouvements associés au cisaillement. En effet, le module longitudinal comme celui de cisaillement change de régime dès Tg et les mesures faites avec le pendule de torsion, la poutre de flexion et les ondes longitudinales et transversales indiquent que l'évolution, avec la fréquence, des temps caractéristiques moyens du polystyrène est régie par la même loi phénoménologique quelle que soit la déformation imposée.

Au cours de cette première analyse, nous nous sommes limités aux manifestations de grandes amplitudes, mettant en évidence la sensibilité de la technique. Ces premiers résultats montrent tout l'intérêt de ce nouvel outil. En effet, non seulement les ultrasons donnent accès aux paramètres habituellement utilisés pour décrire les polymères, mais de plus, ils constituent une approche expérimentale nouvelle de phénomènes tels que la transition vitreuse. En outre, le montage permet de faire les mesures dans des conditions représentatives de celles rencontrées lors de la mise en forme des polymères.

Cette étude qui n'était que préliminaire sera suivie d'une analyse quantitative qui comprendra la description analytique du signal expérimental. Ainsi, nous pourrons mieux définir la contribution des temps de relaxation courts et longs dans le domaine de température

autour de Tg, l'origine de la relaxation ainsi que l'incidence de la fréquence sur les mécanismes associés à la transition vitreuse. Nous essaierons aussi d'établir un formalisme décrivant l'effet de la pression. Nous nous intéresserons particulièrement à la région autour de Tg, et à l'effet de paramètres tels que le taux d'enchevêtrement, la cristallinité et le conditionnement de l'échantillon. Cette analyse répondra à notre objectif fondamental qui est de contribuer à l'étude de la transition vitreuse et de façon plus générale à l'étude de la structure des milieux désordonnés. Les possibilités du montage permettent d'élargir le champ d'étude à d'autres transitions telles que la fusion et la cristallisation des polymères. Les premiers résultats obtenus avec des polymères semi-cristallins laissent entrevoir une approche très pertinente de ces phénomènes. Enfin, après l'étude détaillée d'homopolymères amorphes et semi-cristallins, nous aborderons les alliages polymères.

D'un point de vue industriel, le fait que les ultrasons soient parfaitement adaptés pour caractériser les polymères présente un intérêt manifeste. Les applications possibles dans le domaine de la caractérisation et du contrôle non-destructif devraient être nombreuses. En particulier, nous allons utiliser cette technique pour étudier l'écoulement d'un polymère dans une extrudeuse. Avec le dispositif que nous allons développer nous mesurerons in situ, de façon non-destructive et continue, les propriétés de volume du polymère lors de sa mise en forme. D'autre part, le montage que nous avons présenté dans ce mémoire nous permettra de contribuer à l'établissement des relations entre les propriétés du polymère fondu et les caractéristiques du matériau solide.

Notre objectif de départ est donc bien atteint, et nos premiers résultats laissent présager un avenir fort prometteur pour cette technique qui permettra de préciser les relations structures-propriétés dans les polymères.